

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1932-1933

N° 21

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES ACIDES ARYLARSINIQUE

THÈSE

Pour l'obtention
du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris (Pharmacie)

Présentée et soutenue le juillet 1933

PAR

G. SCHUSTER

PHARMACIEN SUPÉRIEUR
INTERNE DES ASILES DE LA SEINE

JURY { MM. BOUGAULT..... *Président.*
 FABRE *Professeur.*
 FLEURY..... *Agrégé.*

R. PICHON ET R. DURAND-AUZIAS

ÉDITEURS

20, rue Soufflot, PARIS (V^e)

1933



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1932-1933

N° 21

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES ACIDES ARYLARSINIQUE

THÈSE

Pour l'obtention
du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris (Pharmacie)

Présentée et soutenue le juillet 1933

PAR

G. SCHUSTER

PHARMACIEN SUPÉRIEUR
INTERNE DES ASILES DE LA SEINE

JURY { MM. BOUGAULT..... *Président.*
 FABRE *Professeur.*
 FLEURY *Agrégé.*

R. PICHON ET R. DURAND-AUZIAS

ÉDITEURS

20, rue Soufflot, PARIS (V^e)

1933

PERSONNEL DE LA FACULTE DE PHARMACIE

Administration

MM. P. GUÉRIN, Doyen, ✱, ☉ I.
P. LEBEAU, Assesseur, O. ✱, ☉ I.
P. DESPORT, Secrétaire, ✱, ☉ I.

Professeurs

MM. GUÉRIN, ✱, ☉ I. Botanique générale.
BÉHAL, Membre de l'Institut,
G. O. ✱, ☉ I. Chimie organique.
PERROT, O. ✱, ☉ I. Histoire naturelle des Médicaments.
COUTIÈRE, O. ✱, ☉ I. Zoologie.
LEBEAU, O. ✱, ☉ I. Pharmacie chimique.
BOUGAULT, ✱, ☉ I. Chimie analytique.
GORIS, ✱, ☉ I. Pharmacie galénique.
TASSILLY, O. ✱, ☉ I. Physique.
DAMIENS, ✱, ☉ I. Chimie minérale.
HÉRISSEY, O. ✱, ☉ I. Chimie biologique.
SOMMELET, ✱, ☉ I. Hydrologie et Hygiène.
LUTZ, ✱, ☉ I. Cryptogamie et Microbiologie.
FABRE, ☉ I. Toxicologie.
LAUNOY, O. ✱, ☉ I. Professeur sans chaire.

Doyen honoraire : M. RADAIS, O. ✱, ☉ I.

Professeurs honoraires : MM. DÉLÉPINE, O. ✱, ☉ I.
GUERBET, O. ✱, ☉ I.

Chargés de cours

MM. Marc HONNORAT, ✱, ☉ I. Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LAUNOY, O. ✱, ☉ I. Pharmacodynamie.
DELABY, ✱, ☉ I. Minéralogie.
PICON, ☉ I. Chimie minérale.
BACH, ☉ I. Microbiologie.

Agrégés en exercice

MM. DELABY, ✱, ☉ I.	MM. MASCRÉ, ☉ I.	MM. BEDEL, ☉ I.
PICON, ☉ I.	FLEURY, ☉ I.	RÉGNIER, ☉ I.
	BACH, ☉ I.	

Chefs des travaux pratiques

MM. BEDEL, ☉ I., agrégé, chargé des T. P. de
1^{re} année Chimie générale.
FLEURY, ☉ I. et RÉGNIER, ☉ I., agrégés,
chargés des travaux de Chimie analytique.
SOUÈGES, ☉ I. Micrographie.
LEROUX, ☉ I. Physique.
DEVAL, ✱, ☉ I. Microbiologie.
DELABY, ✱, ☉ I., PICON, ☉ I. et
MASCRÉ, ☉ I., agrégés, chargés des . . . Travaux généraux de 4^e année.

Bibliothécaire en Chef : M. BERNARD, ☉ I.



A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ACIDES ARYLARSINIQUES

INTRODUCTION

Les acides arsiniques sont difficiles à caractériser rapidement par suite de l'absence de point de fusion net. Les nombreuses méthodes proposées dans le but d'identifier ces composés organiques de l'arsenic peuvent se diviser :

A. — En méthodes physiques.

B. — En méthodes chimiques.

A. MÉTHODES PHYSIQUES. — Les méthodes physiques ne sont pas applicables directement de façon pratique à la caractérisation des acides arsiniques.

Les acides arylarsiniques ont été identifiés pendant longtemps à l'état de chlorures ou d'oxydes d'arsines, ces composés sont en effet caractérisés facilement.

a) *Par leur point d'ébullition*, le chlorure de diphenylarsine, par exemple, distille à 220-225° sous 16 mm. ⁽¹⁾.

b) *Par leur point de fusion*, le chlorure de *m.*nitrophénylarsine fond à 46-47° ⁽²⁾, l'oxyde de diphenylarsine à 90-93° ⁽³⁾.

Un autre mode d'identification des acides arsiniques a été indiqué

⁽¹⁾ *Deuts. chem. Gesell.*, 1878, t. 11, p. 1885.

⁽²⁾ *Deuts. chem. Gesell.*, 1894, t. 27, p. 269.

⁽³⁾ *Chem. Soc.*, 1920, t. 117, p. 1451.

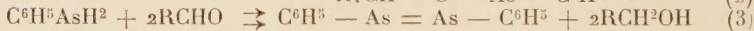
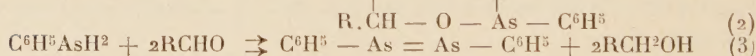
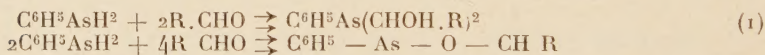
récemment par King et Murch ⁽¹⁾, il consiste à comparer les formes cristallines des sels de calcium, baryum et magnésium de ces acides. Cette méthode est d'un emploi difficile ; il faut en effet opérer dans des conditions bien déterminées afin d'obtenir des cristaux identiques à ceux décrits par ces auteurs.

B. MÉTHODES CHIMIQUES. — Ces méthodes permettent d'obtenir soit des composés de point de fusion ou de point d'ébullition bien déterminés, soit des dérivés halogénés par substitution du chlore, du brome ou de l'iode à l'arsenic. Elles sont d'un emploi facile, et nous allons rappeler rapidement quelques-unes d'entre elles.

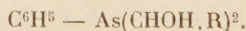
I. MÉTHODE FAISANT ENTRER L'ACIDE ARSINIQUE DANS UNE COMBINAISON DU POINT DE FUSION NET.

a) *Méthode de Adam et Palmer* ⁽²⁾. — Cette méthode s'applique à la caractérisation des arsines primaires, il faut donc réduire les acides arsiniques à l'état d'arsines primaires.

Les arsines primaires sont susceptibles de se combiner aux aldéhydes suivant les réactions :



En effectuant la réaction à la température ordinaire ou en présence d'anhydride acétique ou de chlorure d'acétyle on obtient les réactions (2) et (3). Si l'on opère dans la glace en présence d'acide chlorhydrique concentré il se fait uniquement la réaction (1) permettant d'obtenir des composés de la forme :



Lorsque l'aldéhyde employé appartient à la série grasse, le dérivé obtenu, généralement liquide, a un point d'ébullition défini ; quand

(1) *Chem. Soc.*, 1924, t. 125, p. 2595-2611.

(2) *Journ. Am. chem. Soc.*, 1920, t. 42, p. 2375 ; 1922, t. 44, p. 1356.

il appartient à la série cyclique, le dérivé est cristallisé et possède un point de fusion net.

Par exemple, la *phénylarsine* fournit :

avec l'acétaldéhyde, une combinaison liquide répondant à la formule $C^6H^5As(CHOHCH^3)^2$. Ce corps distille à 175-176° sous 22 mm. ; il a une densité de 1,252 à la température de 25° et un indice de réfraction de 1,5619 à la même température.

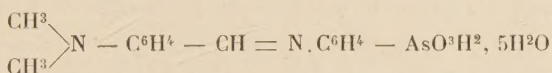
avec l'aldéhyde propionique, le composé $C^6H^5As(CHOHC^2H^5)^2$, huile bouillant à 196-197° sous 24 mm., de densité 1,176 et d'indice de réfraction $n_D^{25} = 1,5425$.

avec l'aldéhyde benzoïque, un corps cristallisé $C^6H^5As(CHOHC^6H^5)^2$ fondant à 193°, etc...

b) *Méthode de Vial* ⁽¹⁾. — La *p*.diméthylaminobenzaldéhyde réagit par son groupement aldéhydique sur les amines, les polyphénols, les cétones, etc. Vial a utilisé avec succès cette aldéhyde pour caractériser quelques dérivés arylaminés de l'arsenic ; elle a en effet la propriété de donner avec les amines des combinaisons définies.

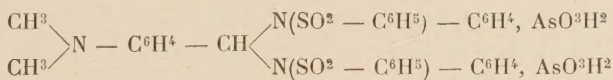
La *p*.diméthylaminobenzaldéhyde fournit :

avec l'atoxyl le composé :



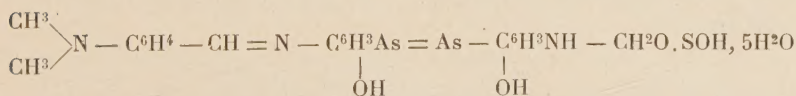
de point de fusion 215°.

avec l'hectine le composé :



fondant à 260°.

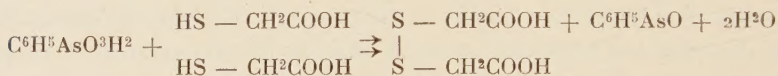
avec le novarsénobenzol le composé :



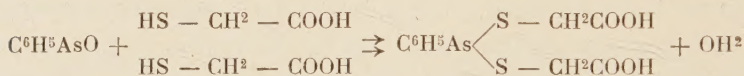
(1) *Thèse Doct. Univ. (Pharm.)*, Lyon 1921 (Lamarsalle, éd.).

Cette aldéhyde permet de caractériser facilement les dérivés aryl-aminés de l'arsenic, la sensibilité de la réaction étant de 1/200.000^e environ avec les composés précédents.

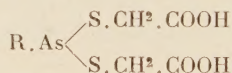
c) *Méthode de Barber* (1). — L'acide thioglycolique réduit les acides arsiniques à l'état d'oxydes d'arsines, ainsi avec l'acide phénylar-sinique on obtient l'oxyde de phénylarsine suivant la réaction :



En utilisant un excès d'acide thioglycolique, l'oxyde d'arsine se combine avec l'acide thioglycolique avec élimination d'une molécule d'eau et formation d'un arylarsinite d'acide thioglycolique.



On obtient ainsi des dérivés de la forme :



dans lesquels R représente un reste arylé substitué ou non.

L'acide thioglycolique de même que la thioglycolamine utilisée par Barber, fournit ainsi des produits possédant un point de fusion net, donc faciles à identifier

La thioglycolanilide ($\text{SHCH}^2\text{CONHC}^6\text{H}^5$) utilisée par Hamel (2), le thiophénol (SHC^6H^5) par Maïer-Bode (3) possédant un groupement mercaptan libre analogue à celui de l'acide thioglycolique, réagissent de façon identique sur les acides arylarsiniques ou pyridylarsiniques, en donnant des composés de point de fusion net.

II. MÉTHODE BASÉE SUR LA SUBSTITUTION D'HALOGÈNES A L'ARSENIC ET LA FORMATION DE DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DE PROPRIÉTÉS CONNUES, OU MÉTHODE D'AUSTEN (4).

(1) *Chem. Soc.*, 1929, t. 132, p. 1020-1024, 1024-1026.

(2) *Thèse Doct. Univ. (Pharm.)*, Paris, 1932 (Pichon, éd.).

(3) *Liebigs Ann.*, 1930, t. 478, p. 22-44.

(4) *Deuts. chem. Gesell.*, 1876, t. 9, p. 919.

Cette méthode employée primitivement en 1876 par Austen pour caractériser l'acide *o*.nitrophénylarsinique à l'état d'*o*.nitrobromo-aniline fut utilisée par de nombreux auteurs. C'est ainsi qu'en 1877 Michaelis ⁽¹⁾ identifia l'atoxyl par formation de *p*.amino-chlorobenzène et que Mameli ⁽²⁾, Benda ⁽³⁾, Elson ⁽⁴⁾, Phillips ⁽⁵⁾ l'appliquèrent à la caractérisation des acides arylaminoarsiniques.

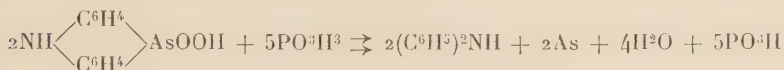
III. MÉTHODE DE RASUWAJEW ⁽⁶⁾.

L'acide phosphoreux a la propriété de réduire les phénarsazines; ainsi avec l'acide diphénylaminoarsinique :



il y a départ de l'arsenic et formation de l'amine correspondante, l'arsenic peut d'ailleurs être recueilli et pesé.

Cette réduction s'effectue d'après la réaction suivante :



Sur les conseils de M. le professeur Bougault, nous nous sommes proposé de mettre au point des méthodes pratiques d'identification rapide des dérivés organiques de l'arsenic. Les méthodes que nous avons utilisées peuvent se ramener aux trois types suivants :

1° Obtenir des composés arsenicaux de point de fusion net susceptibles d'être isolés facilement.

2° Des dérivés halogénés par substitution du chlore, de l'iode ou du brome à l'arsenic dans la molécule organique.

3° Des dérivés arylés dans lesquels l'arsenic a été éliminé par réduction à l'aide de l'acide phosphoreux.

Nous exposerons le résultat de nos recherches dans l'ordre suivant :

(1) *Deuts. chem. Gesell.*, 1877, t. 10, p. 624; *Liebigs Ann.*, 1880, t. 201, p. 184-261.

(2) *Boll. chim. Farm.*, 1909, t. 48, p. 682-683.

(3) *Deuts. chem. Gesell.*, 1912, t. 45, p. 53-58.

(4) *Chem. Soc.*, 1929, t. 132, p. 1080-1084.

(5) *Chem. Soc.*, 1930, t. 133 (2), p. 2400-2401.

(6) *Deuts. chem. Gesell.*, 1931, t. 64, p. 2860-2863.

PLAN

CHAPITRE I. — *Identification de quelques acides arylarsiniques à l'état d'arylarsinites de thioglycolanilide.*

CHAPITRE II. — *Contribution à l'étude de quelques arylarsinites de thiophénol.*

CHAPITRE III. — *Etude des composés mercuriques résultant de l'action du sublimé sur les arylarsinites de thioglycolanilide et les arylarsinites de thiophénol étudiés précédemment.*

CHAPITRE IV. — *Détermination de la position de l'arsenic dans les acides arylarsinites par substitution d'halogène à l'arsenic.*

- 1^o Action de l'acide bromhydrique fumant sur les acides arylarsiniques;
- 2^o Action des halogènes en milieu bicarbonaté sur les acides arylarsiniques.

CHAPITRE V. — *Action de l'acide phosphoreux sur les acides arsiniques.*

CONCLUSIONS.

Avant d'exposer le résultat de nos recherches nous prions M. le professeur Bougault qui nous a confié le sujet de ce travail de bien vouloir accepter l'expression de nos sentiments de respectueuse reconnaissance, et de croire à l'assurance de notre affectueux et profond attachement. Nous ne saurions oublier l'accueil si bienveillant qu'il nous a fait dans son laboratoire ni les précieux conseils et marques de sympathie qu'il nous a prodigués sans compter.

Nous sommes heureux de pouvoir exprimer ici l'assurance de notre respectueuse et profonde gratitude à M. le professeur Lebeau dont la bienveillance à notre égard a grandement facilité notre tâche.

Nous remercions M. le professeur Fabre d'avoir bien voulu accepter de faire partie du jury de cette thèse et de nous avoir témoigné une fois de plus tout l'indulgent intérêt dont il nous a toujours entouré.

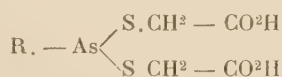
Nos sentiments de vive reconnaissance iront aussi à M. le professeur agrégé Fleury dont nous avons pu maintes fois apprécier toute la bienveillance à notre égard et qui a bien voulu faire partie du Jury de cette thèse.

Nous adressons à M. Cattelain Assistant du cours de Chimie analytique l'expression de nos sentiments très reconnaissants pour l'amical intérêt dont il nous a entouré et la vive amitié qu'il nous a toujours témoignée.

CHAPITRE I

IDENTIFICATION DE QUELQUES ACIDES ARYLARSINIQUES A L'ÉTAT D'ARYLARSINITES DE THIOGLYCOLANILIDE

L'acide thioglycolique a la propriété de réduire l'arsenic pentavalent des acides arylarsiniques à l'état d'arsenic trivalent (Barber) ⁽¹⁾, il y a formation d'oxyde d'arsine susceptible de réagir sur un excès d'acide thioglycolique pour fournir des composés de la forme :



dans lesquels R. représente des noyaux cycliques substitués ou non.

Ces arylarsinites d'acide thioglycolique possèdent un point de fusion net; cette propriété permet la caractérisation rapide des acides arsiniques.

La thioglycolamine étudiée également par Barber ⁽²⁾ possède les mêmes propriétés réductrices vis-à-vis des acides arsiniques que l'acide thioglycolique; elle fournit de même, des produits de point de fusion net.

Les composés suivants ont été préparés par Barber ;

Dicarboxyméthyl- <i>p</i> -aminophénylarsinite d'acide thioglycolique.	P. F. = 142°
Dicarboxy-3 amino-4-oxyphénylarsinite d'acide thioglycolique	157°
Dicarbamylméthyl-3-amino-4-oxyphénylarsinite d'acide thioglycolique	133°
Phénylarsinite de thioglycolamide	130°

(1) *Chem. Soc.*, 1929, t. 132, p. 1020-1024.

(2) *Chem. Soc.*, 1929, t. 132, p. 1024-1026.

P. aminophénylarsinite de thioglycolamide . . .	145°
4-chloro-3-nitrophénylarsinite de thioglycolamide .	143°
3-amino-4-méthylaminophénylarsinite de thioglycolamide	143°
P. chloro-phénylarsinite de thioglycolamide . . .	134°-136°
3-amino-4-oxyphénylarsinite de thioglycolamide .	132°-133°

La thioglycolamide fournit, comme nous le rappelons précédemment, des dérivés de point de fusion net, mais l'oxydation de ce composé en dithioglycolamide offre un obstacle à son utilisation pratique. Hamel ⁽¹⁾ reprenant les travaux de Barber, conseille en vue de la caractérisation des acides arylarsiniques la thioglycolanilide beaucoup plus stable.

La thioglycolanilide possède des propriétés identiques à celles de l'acide thioglycolique et de la thioglycolamide. Elle réduit les acides arylarsiniques et fournit des arylarsinites de thioglycolanilide de point de fusion net ; ceux-ci peuvent être obtenus plus facilement en faisant agir directement l'anilide sur les chlorures ou les oxydes d'arylarsines.

Les dérivés suivants ont été préparés par Hamel.

Dithioglycolanilide méthylarsinite	P. F. = 176°
— phénylarsinite.	154°
— métatolylarsinite.	180°

(ces dérivés pourraient s'appeler d'après la nomenclature : méthylarsinite, phénylarsinite et métatolylarsinite de thioglycolanilide).

Cet auteur signale en outre l'obtention d'un complexe mercurique, insoluble, par addition du sublimé à une solution alcoolique de phénylarsinite de thioglycolanilide.

L'iode oxyde les arsinites de thioglycolamide et les transforme en acides arylarsiniques et dithioglycolamide.

Cette propriété indiquée par Barber (*loc. cit.*) a été utilisée avec succès par Hamel pour le dosage iodométrique de ces composés.

Si on examine les différents points de fusion des arsinites de thioglycolamide ou de thioglycolanilide, on remarque qu'ils sont très voisins, ainsi ; 180° et 176° pour le *m.* tolylarsinite et le méthylarsi-

(1) Thèse doct. Univ. (Pharm.), Paris, 1932 (Pichon, éd.)

nite de thioglycolanilide, 143° pour le 4-chloro-3-nitrophénylarsinite et 145° pour le *p*.aminophénylarsinite de thioglycolamide, etc.

De cet examen il résulte que la méthode de Barber utilisant uniquement la détermination du point de fusion ne donne pas tout ce qu'elle pouvait faire espérer en vue de la caractérisation immédiate des acides arsiniques ; cependant la facilité de dosage par l'iode des composés obtenus permet de compléter rapidement les indications fournies par le point de fusion.

L'ensemble des deux déterminations précédentes ; point de fusion et dosage iodométrique permet l'identification des acides arsiniques, des chlorures ou des oxydes d'arsines correspondants.

Sur les conseils de M. le professeur Bougault nous nous sommes proposés d'étudier l'action de la thioglycolanilide sur de nouveaux chlorures d'arsines, et les propriétés des dérivés ainsi préparés.

Nous rappelons en outre dans ce chapitre avec quelques détails supplémentaires la préparation de la thioglycolanilide décrite par Hamel.

Le résultat de nos recherches sera exposé dans l'ordre suivant :

A) Préparation de la thioglycolanilide.

B) Propriétés et préparation de quelques arylarsinites de thioglycolanilide.

A. — PRÉPARATION DE LA THIOGLYCOLANILIDE. — La thioglycolanilide se prépare suivant la technique indiquée par Hamel (*loc. cit.*). Nous rappelons le mode opératoire suivi par cet auteur et nous donnons quelques détails de manipulation non indiqués dans son travail.

1° Préparation de l'acide thioglycolique ;

2° Préparation de l'anilide.

1° *Préparation de l'acide thioglycolique* $\text{SH} - \text{CH}_2 - \text{CO}^2\text{H}$.

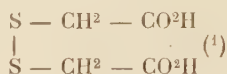
La préparation de cet acide découvert par Carius ⁽¹⁾ s'effectue avec de bons rendements en suivant la méthode de Friendlaender ⁽²⁾ modifiée par Hamel. Cette méthode est basée sur la réduction par l'hydrogène naissant de l'acide dithioglycolique en acide thioglycolique.

⁽¹⁾ *Liebigs Ann.*, 1862, t. 124, p. 43-57.

⁽²⁾ *Monats. f. chem.*, 1907, t. 28, p. 247-280.

- a) Préparation de l'acide dithioglycolique ;
 b) Réduction par l'hydrogène de l'acide dithio en acide thioglycolique.

a) *Préparation de l'acide dithioglycolique.*



Cet acide s'obtient par action du monochloracétate de sodium sur le sulfure ou de préférence sur les polysulfures de sodium.

On a employé le mode opératoire suivant :

Un mélange de monosulfure de sodium (576 gr.) de soufre (72 gr.) et d'eau (100 gr.) est maintenu à l'ébullition jusqu'à dissolution, on obtient ainsi une liqueur jaune. Dans la solution de polysulfures chaude on ajoute en agitant, une solution d'acide monochloracétique neutralisée exactement par de la lessive de soude en présence d'hélianthine comme indicateur. On emploie :

Acide monochloracétique	480 gr.
Eau distillée	1.200 gr.

La réaction est terminée quand une prise d'essai acidulée par de l'acide chlorhydrique par exemple, ne dégage plus d'hydrogène sulfuré, ni ne donne de précipité de soufre.

La solution est versée dans 350 cm³ d'une solution à 50 p. 100 en volume d'acide sulfurique ; l'acide dithioglycolique est alors mis en liberté.

La solution aqueuse est épuisée à l'éther, dans lequel l'acide dithioglycolique est très soluble. Les liqueurs éthérées sont distillées au bain-marie, il reste un résidu sirupeux d'acide dithioglycolique qu'il est parfois très difficile de faire cristalliser. Le rendement est de 90 p. 100 environ.

L'acide dithioglycolique ainsi obtenu est transformé ensuite en acide thioglycolique.

(1) *Zeits. Physik. Chem.*, 1889, t. 3, p. 170-197; *Deuts. chem. Gesell.*, t. 14, 409-411.

b) *Transformation de l'acide dithioglycolique
en thioglycolique par hydrogénation.*

200 gr. d'acide dithioglycolique brut sont dissous dans 4 litres d'eau additionnée de 200 cm³ d'une solution à 30 p. 100 en volume d'acide sulfurique. On ajoute ensuite en agitant mécaniquement 420 gr. de poudre de zinc dégraissée par lavage à l'éther.

La liqueur est agitée pendant 8 à 10 jours, il se fait un précipité de thioglycolate de zinc blanc insoluble dans l'eau. Le mélange de thioglycolate de zinc et de dithioglycolate non encore réduit, est acidulé à l'aide de 250 cm³ d'une solution à 30 p. 100 en poids d'acide sulfurique.

La solution filtrée, épuisée à l'éther cède à celui-ci l'acide thioglycolique souillé d'acide dithio. Les liqueurs étherées sont distillées pour éliminer l'éther, il reste une huile formée presque uniquement d'acide thioglycolique. Cet acide est obtenu pur, par distillation fractionnée sous pression réduite, il passe à 110-112° sous 17 mm. Le rendement est de 60 à 65 p. 100.

II. — PRÉPARATION DE LA THIOGLYCOLANILIDE $\text{SHCH}^2 - \text{CONHC}^6\text{H}^5$.

Cet amide obtenu par Niccolo en 1898 ⁽¹⁾ puis préparé par Beckurts et Frierichs ⁽²⁾ en 1902, a été étudié surtout par Hamel (*loc. cit.*).

92 gr. d'acide thioglycolique sont chauffés à la température de 150° pendant 3 heures avec 100 gr. d'aniline incolore récemment distillée. Le mélange est porté ensuite à 180° pendant une heure et demie. La masse fondue est coulée dans une capsule et abandonnée à la cristallisation. On obtient ainsi une masse blanche à cassure cristalline. Le rendement est théorique.

Le produit brut ainsi obtenu fond à 109°-110° (Hamel 112°) son poids moléculaire déterminé par iodométrie est de 170 (théorie 167).

La thioglycolanilide brute n'a pas été purifiée par cristallisation dans l'eau. En effet sa cristallisation dans ce solvant favorise son oxydation en dithioglycolanilide.

⁽¹⁾ *Gazz. chim. Ital.*, 1898, t. 28, p. 356-370.

⁽²⁾ *Journ. prakt. Chem.*, 1902, t. 66, p. 172-193.

REMARQUE. — La thioglycolanilide se conserve bien sous l'éther de pétrole.

B. — PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DE QUELQUES ARYLARSINITES
DE THIOLYCOLANILIDE.

I. — O.nitrophénylarsinite de thioglycolanilide.



Nous avons obtenu ce composé en faisant réagir le thioglycolanilide sur le chlorure d'o. nitrophénylarsine.

- A) Préparation de chlorure d'o. nitrophénylarsine ;
- B) Préparation et propriétés de l'arsinite.

Préparation du chlorure d'o.nitrophénylarsine. — Ce chlorure d'arsine s'obtient par la réaction générale de Kalb ⁽¹⁾ basée sur la réduction des acides arsiniques en solution chlorhydrique par le gaz sulfureux en présence d'acide iodhydrique utilisé comme catalyseur.

La réduction a lieu en quelques minutes à la température de 50 à 60°, elle demande une demi-heure lorsqu'on opère à la température du laboratoire.

Ce chlorure brut se présente sous forme d'une huile dense émettant des vapeurs irritantes (Karrer) ⁽²⁾. Il est soluble dans la soude, le bicarbonate de soude, l'éther et l'alcool, mais il est insoluble dans l'éther de pétrole (Benda) ⁽³⁾. Il se purifie par dissolution dans l'éther anhydre et précipitation par l'éther de pétrole ; pur il fond à 49°-50° (Jacob) ⁽⁴⁾.

⁽¹⁾ *Liebigs Ann.*, 1921, t. 423, p. 39-75.

⁽²⁾ *Deuts. chem. Gesell.*, 1914, t. 47, p. 1783-1785.

⁽³⁾ *Deuts. chem. Gesell.*, 1911, t. 44, p. 3304-3309.

⁽⁴⁾ *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1918, t. 40, p. 1580-1590.

Préparation de l'arsinite de thioglycolanilide.

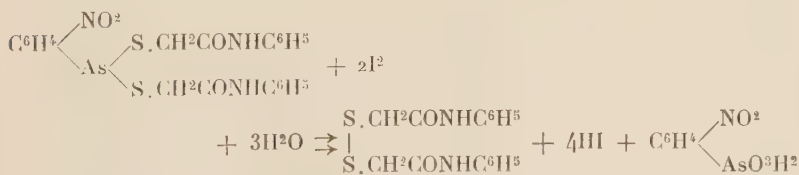
Le mode opératoire suivi a été le même que celui indiqué par Hamel (*loc. cit.*).

A 18 gr. 75 de thioglycolanilide (léger excès) dissous dans 150 cm³ d'alcool bouillant on ajoute 11 gr. de chlorure d'orthonitrophénylarsine dissous dans 50 cm³ d'alcool bouillant. Il se précipite par refroidissement une poudre jaune vif, microcristalline. Le produit ainsi obtenu, recueilli sur une plaque de Büchner est lavé à l'aide d'une solution saturée de carbonate de sodium afin d'éliminer l'acide chlorhydrique qui aurait tendance à hydrolyser le sel obtenu. La poudre est ensuite lavée soigneusement à l'eau distillée puis séchée. On obtient ainsi 22 gr. d'un produit jaune microcristallin fondant à 160°-161°. Le rendement est de 95,6 p. 100.

L'o.nitrophénylarsinite de thioglycolanilide est purifié par cristallisation dans l'acétone anhydre.

PROPRIÉTÉS. — Ce composé se présente sous forme de petits cristaux jaunes, brillants, dont l'aspect rappelle celui de l'acide picrique. Il fond à 163° (bloc Maquenne). Sa solubilité est de 10 p. 100 dans l'acétone à 15° et, à cette même température, de 0,50 p. 100 dans l'alcool à 95° et de 0,20 p. 100 dans l'éther.

Détermination du poids moléculaire. — Le poids moléculaire est déterminé par iodométrie en utilisant la technique de Hamel (*loc. cit.*). L'o.nitrophénylarsinite de thioglycolanilide dissout dans l'alcool est oxydé par l'iode soit en milieu acide, soit en milieu alcalin suivant la réaction :



La réaction est terminée après 20 minutes de contact en présence d'un excès d'iode. Pour une prise d'essai de 0 gr. 1215 nous avons utilisé 9 cm³ 2 d'iode N/10 ce qui correspond à un poids moléculaire de 528,2 (théorie 529).

M. nitrophénylarsinite de thioglycolanilide.



PRÉPARATION. — Cet arsinite a été obtenu par action du chlorure de *m*.nitrophénylarsine sur la thioglycolanilide.

α) Préparation du chlorure de *m*.nitrophénylarsine.

β) Préparation et propriétés de l'arsinite.

α) *Préparation du chlorure de m. nitrophénylarsine.*

Nous avons suivi le mode opératoire indiqué précédemment lors de la préparation du chlorure d'*o*.nitrophénylarsine.

Il se présente à l'état brut sous forme d'une huile dense cristallisant à la longue ; pur il fond à 45° environ (46-47° d'après Michaelis et Loesner (¹)).

REMARQUE. — L'acide *m*.nitrophénylarsinique a été préparé suivant la méthode de Bart (²) basée sur la diazotation de la *m*.nitroaniline et fixation sur le diazoïque d'acide arsénieux.

β) *Préparation du m. nitrophénylarsinite de thioglycolanilide.*

Il se prépare suivant la technique décrite précédemment.

PROPRIÉTÉS. — La *m*.nitrophénylarsinite de thioglycolanilide se présente sous forme de petits cristaux jaune pâle fondant à 149° (bloc Maquenne). Sa solubilité à 15° est de 3 p. 100 dans l'alcool à 95°, de 9 p. 100 dans l'acétone et de 0,8 p. 100 dans l'éther. Son poids moléculaire déterminé par iodométrie est de 532 (théorie 529).

(¹) *Deuts. chem. Gesell.*, 1894, t. 17, p. 269.

(²) *D. R. P.*, 250264, 1910, d'après G. Raiziss and J. Gavron, *Organic arsenical compounds*, 1923, New-York (The Chemical Catalog Company, éd.).

REMARQUE. — Le mélange d'ortho et de *m*.nitrophénylarsinite de thioglycolanilide fond vers 118°-120°.

P. nitrophénylarsinite de thioglycolanilide.



PRÉPARATION. — Ce composé résulte de l'action du chlorure de *p*.nitrophénylarsine sur la thioglycolanilide.

PROPRIÉTÉS. — Ce *p*.nitrophénylarsinite de thioglycolanilide se présente sous forme de petits cristaux jaune pâle fondant à 114°-115° (bloc Maquenne). Sa solubilité à 15° est de 8 p. 100 dans l'alcool, 18 p. 100 dans l'acétone, 5 p. 100 dans l'éther. Son poids moléculaire déterminé par iodométrie est de 528 (théorie 529).

REMARQUE. — Le mélange du méta et du para-nitrophénylarsinite de thioglycolanilide fond vers 80° celui de l'ortho et du para vers 95°.

P. aminophénylarsinite de thioglycolanilide.



PRÉPARATION. — Ce composé s'obtient en faisant réagir le chlorure de *p*.aminophénylarsine (1) sur la thioglycolanilide.

PROPRIÉTÉS. — Le *p*.aminophénylarsinite de thioglycolanilide se présente sous forme de petites paillettes blanches fondant à 155°-156° (bloc Maquenne). Sa solubilité à la température de 15° dans l'alcool à 95° est de 4,8 p. 100 et dans l'acétone de 6,7 p. 100; il est insoluble dans le benzène. Son poids moléculaire déterminé par iodométrie suivant la technique décrite précédemment est de 499 (théorie 506).

(1) *Deuts. chem. Gesell.*, 1910, t. 43, p. 917.

P. chlorophénylarsinite de thioglycolanilide.



PRÉPARATION. — Le p. chlorophénylarsinite de thioglycolanilide se prépare suivant la méthode générale utilisée précédemment.

PROPRIÉTÉS. — Il se présente sous forme de petits cristaux jaune pâle fondant à 162° (bloc Maquenne). Sa solubilité dans l'alcool est de 9,8 p. 100 à 15° et de 14,6 p. 100 dans l'acétone à cette même température. Son poids moléculaire déterminé par iodométrie est de 518.

Diphénylarsinite de thioglycolanilide.



PRÉPARATION. — Ce composé se prépare en faisant réagir le chlorure de diphénylarsine sur la thioglycolanilide suivant la technique déjà décrite.

PROPRIÉTÉS. — Le diphénylarsinite de thioglycolanilide se présente sous forme de petites paillettes blanches fondant à 83° (bloc Maquenne). Sa solubilité dans l'alcool à 95° est de 6,3 p. 100; il est insoluble dans le benzène. Son poids moléculaire déterminé par iodométrie est de 385.

ÉTUDE DE L'ACTION DU CHLORURE DE DIPHÉNYLSTIBINE SUR LA THIOGLYCOLANILIDE. — Le chlorure de diphénylstibine versé dans une solution de thioglycolanilide, dans l'alcool à 95°, dans l'acétone anhydre ou l'éther anhydre, transforme immédiatement l'anilide en dithioglycolanilide.

CONCLUSIONS. — La thioglycolanilide comme l'a montré précédemment Hamel (*loc. cit.*) réduit les acides arylarsiniques. Le dérivé obtenu dans lequel l'arsenic est trivalent réagit sur un excès d'anilide

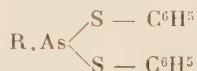
et fournit des arylarsinites de thioglycolanilide de point de fusion net; ceux-ci peuvent être obtenus également plus facilement en faisant agir directement l'anilide sur les chlorures d'arylarsines.

Les composés obtenus sont en outre dosables par iodométrie, ces deux propriétés, c'est-à-dire point de fusion net et dosage iodométrique permettent l'identification des acides arsiniques, des chlorures ou des oxydes d'arsines correspondants.

CHAPITRE II

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES ARYLARSINITES DE THIOPHÉNOL

Le thiophénol comme la thioglycolanilide étudiée dans le chapitre précédent, a la propriété de réduire l'arsenic pentavalent des acides pyridylarsiniques à l'état d'arsenic trivalent (Binz, Râth, Maier-Bode) ⁽¹⁾. Les dérivés obtenus se combinent ensuite avec un excès de thiophénol pour donner des composés de la forme :



dans lesquels R représente des noyaux pyridiques substitués ou non. Ces pyridylarsinites de thiophénol possèdent un point de fusion net, cette propriété permet la caractérisation facile de ces composés.

Les dérivés suivants ont été préparés par les auteurs allemands :

N.-méthyl-2-pyridylarsinite de thiophénol.	P. F. = 122°
2-pyridyl-5-arsinite de thiophénol	— 153°
2-oxypyridylarsinite de thiophénol	— 124°
2-méthoxy-pyridylarsinite de thiophénol	— 91°

Nous inspirant de ces recherches, nous nous sommes proposé d'étudier l'action du thiophénol sur quelques chlorures d'arsines et les propriétés des dérivés ainsi préparés.

Nous rappelons en outre la préparation du thiophénol.

(1) *Liebigs Ann.*, 1930, t. 473, p. 22-42.

I. — PRÉPARATION DU THIOPHÉNOL — $S.HC^6H^5$

Le thiophénol a été préparé suivant la méthode de Kékulé ⁽¹⁾ basée sur l'action du trisulfure de phosphore sur le phénol.

MODE OPÉRATOIRE. — 148 gr. de phénol sont chauffés avec 78 gr. de trisulfure de phosphore au bain de sable; il distille du phénol non attaqué, du benzène, et à 160° du thiophénol, puis le thermomètre monte à 290°-295°, il passe à ce moment du sulfure de diphenyl $S(C^6H^5)_2$.

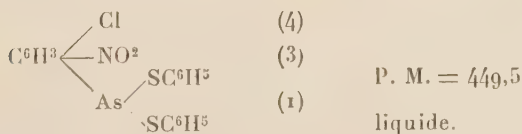
Le thiophénol brut est purifié par dissolution dans la lessive de soude à 30 p. 100 en poids, on élimine ainsi les impuretés insolubles. La solution de phénate traitée par l'acide chlorhydrique abandonne un résidu huileux de thiophénol. Le thiophénol est purifié finalement par distillation, il passe à 162°-165° à la pression atmosphérique. Le rendement est de 30 p. 100 environ.

II. — ACTION DU THIOPHÉNOL SUR QUELQUES CHLORURES D'ARSINES
PROPRIÉTÉS DES DÉRIVÉS OBTENUS

Nous avons utilisé les chlorures d'arsines suivants :

chlorure de chloro-4-nitro-3-phénylarsine,
chlorure de *o*.nitrophénylarsine,
chlorure de *m*.nitrophénylarsine,
chlorure de *p*.nitrophénylarsine,
chlorure de *p*.chlorophénylarsine,
chlorure de *p*.aminophénylarsine,
chlorure de *o*.tolylarsine,
chlorure de *p*.tolylarsine,
chlorure de diphenylarsine.

Chloro-4-nitro-3-phénylarsinite de thiophénol.



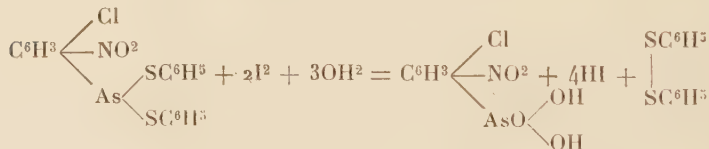
⁽¹⁾ *Ztschr. für anal. Chem.*, 1867, t. 3, p. 193.

Ce produit s'obtient en faisant réagir une solution alcoolique de chlorure de chloro-4-nitro-3-phénylarsine sur le thiophénol.

MODE OPÉRATOIRE. — A 3 gr. de thiophénol dissout dans 25 cm³ d'alcool on ajoute 3 gr. de chlorure de chloro-4-nitro-3-phénylarsine dissous dans 20 cm³ d'alcool bouillant. Il se précipite par refroidissement une huile jaune, dense. Ce précipité, séparé par décantation, est purifié après dissolution dans l'éther par lavage avec une solution de soude à 5 p. 100 en poids ; l'excès de thiophénol retenu par le précipité est éliminé ainsi sous forme de thiophénate de sodium soluble dans l'eau. On obtient finalement un produit huileux jaune qui est le chloro-4-nitro-3-phénylarsinite de thiophénol.

PROPRIÉTÉS. — Ce composé se présente sous forme d'une huile épaisse, plus dense que l'eau, insoluble dans l'eau. Sa solubilité à 15° est de 2,3 p. 100 dans l'alcool à 95° et de 5,4 p. 100 dans l'acétone à cette même température.

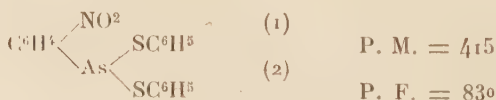
L'iode oxyde cet arsinite de thiophénol et le transforme en acide chloro-4-nitro-3-phénylarsinique et dithiophénol suivant la réaction :



Cette réaction est analogue à celle indiquée par Hamel (*loc. cit.*) pour le dosage iodométrique des arsinites de thioglycolanilide.

Détermination du poids moléculaire. — Le poids moléculaire est déterminé par iodométrie en utilisant la technique indiquée précédemment ; pour une prise d'essai de 0 gr. 1782 nous avons utilisé 15 cm³ 9 d'iode N/10, ce qui correspond à un poids moléculaire de 448 (théorie 449,5).

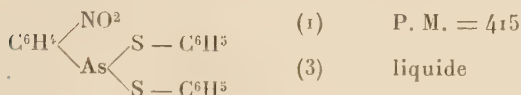
O. Nitrophénylarsinite de thiophénol.



PROPRIÉTÉS. — L'*o*.nitrophénylarsinite de thiophénol se présente sous forme de petits cristaux orangés fondant à 83° (bloc Maquenne). Il est insoluble dans l'eau, sa solubilité dans l'alcool à 95° à la température de 15° est de 1,3 p. 100 et de 4,2 p. 100 dans l'acétone à cette même température.

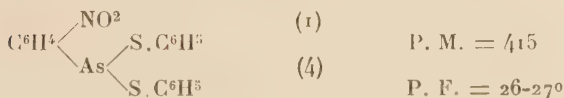
Son poids moléculaire déterminé par iodométrie est de 415.

M.nitrophénylarsinite de thiophénol.



Ce produit préparé suivant la technique précédemment indiquée se présente sous forme d'une huile épaisse. Sa solubilité dans l'alcool à 95° est de 0,8 p. 100 à la température de 15° elle est de 1,9 p. 100 dans l'acétone. Son poids moléculaire déterminé par iodométrie est de 412,3 (théorie 415).

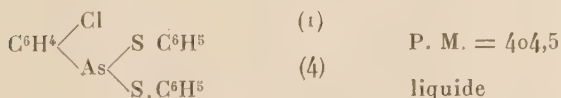
P.nitrophénylarsinite de thiophénol.



PRÉPARATION. — Ce composé s'obtient en suivant le mode opératoire décrit plus haut.

PROPRIÉTÉS. — Le *p*.nitrophénylarsinite de thiophénol se présente sous forme de cristaux blancs fondant à 26-27° ; fondu, il reste longtemps en surfusion. Sa solubilité est de 2,1 p. 100 dans l'alcool à 95° et de 2,8 p. 100 dans l'acétone. Son poids moléculaire déterminé par iodométrie est de 410,3 (théorie 415).

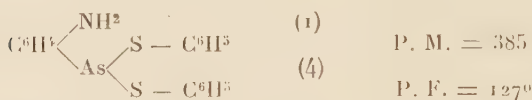
P.chlorophénylarsinite de thiophénol.



PRÉPARATION. — Le *p*.chlorophénylarsinite de thiophénol se prépare suivant la méthode générale utilisée précédemment.

PROPRIÉTÉS. — Il se présente sous forme d'une huile insoluble dans l'eau, sa solubilité dans l'alcool à 95° est de 0,4 p. 100, elle est de 1,3 p. 100 dans l'acétone. Son poids moléculaire déterminé par iodométrie est de 399,7 (théorie 404).

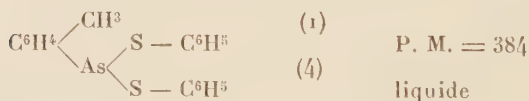
P.aminophénylarsinite de thiophénol.



PROPRIÉTÉS. — Ce produit se présente sous forme de petits cristaux blancs fondant à 127°, il donne par sa fonction amine libre un chlorhydrate cristallisé fondant à 157°.

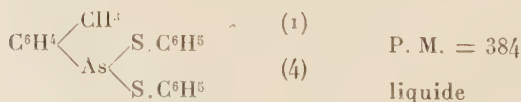
Le *p*.aminophénylarsinite de thiophénol est insoluble dans l'eau, sa solubilité à la température de 15° est de 0,8 p. 100 dans l'alcool à 95° et de 4,2 p. 100 dans l'acétone. Son poids moléculaire déterminé par iodométrie est de 385.

O.tolylarsinite de thiophénol.



PROPRIÉTÉS. — L'*o*.tolylarsinite de thiophénol est un corps huileux insoluble dans l'eau. Sa solubilité dans l'alcool à 95° est de 7,2 elle est de 8,1 dans l'acétone. Son poids moléculaire déterminé par iodométrie est de 384 (trouvé 389,8).

P.tolylarsinite de thiophénol.



PROPRIÉTÉS. — Ce composé présente les mêmes propriétés que le précédent, sa solubilité est de 6,3 p. 100 dans l'alcool, et de 8,4 p. 100 dans l'acétone.

Diphénylarsinite de thiophénol.



PROPRIÉTÉS. — Le diphénylarsinite de thiophénol est un liquide huileux, plus dense que l'eau. Il est peu soluble dans l'alcool à 95° (0,3 p. 100), ainsi que dans l'acétone (0,8 p. 100).

CHAPITRE III

ÉTUDE DES COMPOSÉS MERCURIQUES RÉSULTANT DE L'ACTION DU SUBLIMÉ SUR LES ARYLARSINITES DE THIOGLYCOLANILIDE ET LES ARYLARSINITES DE THIOPHÉNOL ÉTUDIÉS PRÉCÉDEMMENT

Les arsinites de thioglycolanilide et de thiophénol sont susceptibles de donner avec le chlorure mercurique de même que le salvarsan (Karrer ⁽¹⁾) des composés; un de ceux-ci a été préparé par Hamel (*loc. cit.*) à partir du phénylarsinite de thioglycolanilide.

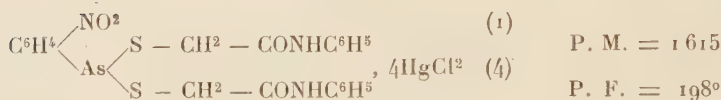
Nous avons préparé et étudié les composés mercuriques suivants :
Combinaison du bichlorure de mercure avec :

L'o.nitrophénylarsinite de thioglycolanilide . . .	P. F. = 212°
m.nitrophénylarsinite de thioglycolanilide . . .	198°
p.nitrophénylarsinite de thioglycolanilide . . .	208°-210°
diphénylarsinite de thioglycolanilide.	203°-205°
p.aminophénylarsinite de thioglycolanilide. . . .	208°
chloro-aminophénylarsinite de thioglycolanilide . .	218°
o.nitrophénylarsinite de thiophénol se sublime vers .	210°
m.nitrophénylarsinite de thiophénol se sublime vers .	200°
p.nitrophénylarsinite de thiophénol se sublime vers .	196°
p.aminophénylarsinite de thiophénol se sublime vers.	230°
p.chloro-aminophénylarsinite de thiophénol se sublime vers	218°
diphénylarsinite de thiophénol se sublime vers . .	260°
o.tolylarsinite de thiophénol se sublime vers . . .	190°
p.tolylarsinite de thiophénol se sublime vers . . .	200°

(¹) *Deuts. chem. Gesell* , 1915, t. 48, p. 1634; 1919, t. 52, p. 2319.

PROPRIÉTÉS. — Ce produit se présente sous forme de petits cristaux blancs fondant à 208°-210° (bloc Maquenne). Sa solubilité dans l'alcool à 95° est de 1,3 p. 1 000. Son poids moléculaire a été déterminé par iodométrie.

**Composé mercurique du *p*.nitrophénylarsinite
de thioglycolanilide.**



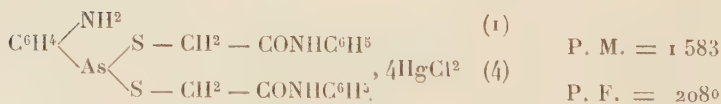
PROPRIÉTÉS. — Ce composé se présente sous forme de petits cristaux blancs fondant à 198° (bloc Maquenne). Sa solubilité dans l'alcool à 95° est de 8 p. 1 000 et dans l'acétone de 11 p. 1 000.

**Composé mercurique du diphénylarsinite
de thioglycolanilide.**



PROPRIÉTÉS. — Ce corps fond à 203°-205°, sa solubilité dans l'alcool à 95° est de 1,8 p. 1 000 à la température de 15°.

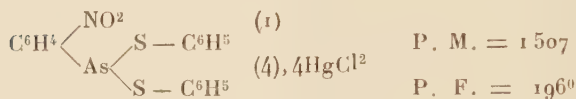
**Composé mercurique du *p*.aminophénylarsinite
de thioglycolanilide.**



PROPRIÉTÉS. — Il se présente sous forme de petits cristaux blancs rosés, fondant à 207°-208° (bloc Maquenne). Sa solubilité dans l'acétone est de 1,5 p. 1 000 à 15°.

PROPRIÉTÉS. — Ce produit se présente sous forme de petits cristaux blancs, se sublimant sans fondre vers 200°. Son poids moléculaire a été déterminé par iodométrie.

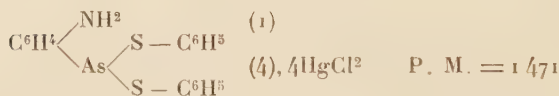
**Composé mercurique du *p*.nitrophénylarsinite
de thiophénol.**



PROPRIÉTÉS. — Ce composé se présente en petits cristaux blancs fondant nettement à 196° (bloc Maquenne).

Sa solubilité dans l'alcool à 95° est de 4,3 p. 1000 à la température de 15°.

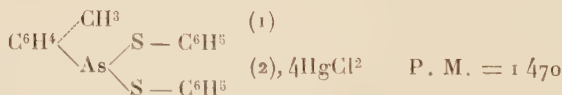
**Composé mercurique du *p*.aminophénylarsinite
de thiophénol.**



se sublime vers 230°.

PROPRIÉTÉS. — Ce produit se sublime vers 230°. Sa solubilité dans l'alcool à 95° est de 6,3 p. 1000.

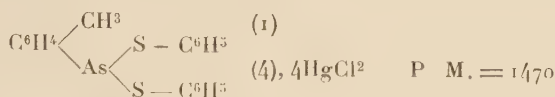
Composé mercurique de l'*o*.tolylarsinite de thiophénol.



se sublime vers 190°.

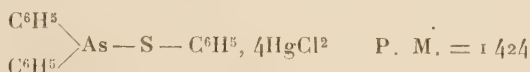
Les propriétés de ce composé sont identiques à celles des composés étudiés précédemment. Sa solubilité dans l'alcool à 95° est de : 42 p. 1000.

Composé mercurique du *p*.tolylarsinite de thiophénol.



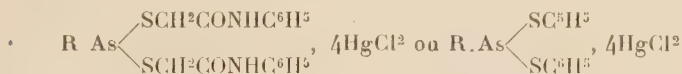
se sublime vers 200°.

Composé mercurique du diphénylarsinite de thiophénol.



se sublime vers 270°.

CONCLUSIONS. — Les arylarsinites de thioglycolanilide ainsi que les arylarsinites de thiophénol ont la propriété de former avec le bichlorure de mercure une combinaison cristallisée de la forme :



dans laquelle R représente des restes arylés substitués ou non.

Ces composés sont tous dosables par iodométrie. Les combinaisons obtenues précédemment à partir des arylarsinites de thioglycolanilide possèdent en outre un point de fusion net, propriété pouvant être utilisée en vue de leur caractérisation ; ceux obtenus à partir des arylarsinites de thiophénol étant dépourvus de point de fusion ne peuvent être utilisés en vue de la caractérisation rapide des arylarsinites leur ayant donné naissance.

CHAPITRE IV

DÉTERMINATION DE LA POSITION DE L'ARSENIC DANS LES ACIDES ARYLARSINIQUES PAR SUBSTITUTION D'HALOGÈNE

La substitution des halogènes à l'arsenic a été utilisée en vue de la caractérisation des acides arylarsiniques. Dès 1877 Michaelis ⁽¹⁾ utilisa l'action directe des halogènes sur les halogénures d'arsines; il y a départ de l'arsenic et formation de produits de substitution de point de fusion connu et de propriétés bien définies.

L'action de l'acide iodhydrique sur les acides arylamino-arsiniques a été étudiée par Mameli ⁽²⁾, en 1909, sur l'acide 3-nitro-4-amino-phénylarsinique qui est transformé en 4-iodo-2-nitroaniline. En 1912 Benda ⁽³⁾ a utilisé une réaction analogue en employant l'acide bromhydrique; il a caractérisé ainsi l'acide 3-5-dinitro-4-aminophénylarsinique qui est transformé en 4-bromo-2-6-dinitroaniline. Le travail de Benda, a été repris en 1930 par Philipps ⁽⁴⁾; cet auteur a étudié l'action de l'acide bromhydrique ($d = 1,48$) sur les acides arsiniques suivants :

acide 3-nitro-4-aminophénylarsinique,
acide 4-nitro-3-aminophénylarsinique,
acide 3-nitro-4-méthylaminophénylarsinique,
acide 3-nitro-4-oxyphénylarsinique,
acide 3-amino-4-oxyphénylarsinique,
acide 3 acétamino 4-oxyphénylarsinique,
acide 3-5-dinitro-4-aminophénylarsinique.

⁽¹⁾ *Deuts. chem. Gesell.*, 1877, t. 10, p. 624. *Liebigs. Ann.*, 1880, t. 201, p. 184-261.

⁽²⁾ *Boll. Chem. Farm.*, 1909, t. 48, p. 682-683.

⁽³⁾ *Deuts. chem. Gesell.*, 1912, t. 45, p. 53-58.

⁽⁴⁾ *Chem. Soc.*, 1930, t. 133, (2), p. 2400-2401.

il a obtenu avec des rendements de 90 p. 100 environ les 3-nitro-4-bromoaniline, 4-nitro-3-bromoaniline, 3-nitro-4-méthylbromoaniline, 2-6-dinitrobromoaniline, etc... Cependant à partir des acides 4-oxy-3-nitro, 3-oxy-4-nitro et 3-oxy-2-nitro phénylarsiniques Philipps n'a obtenu que des mélanges de dérivés polybromés difficiles à séparer. Avec les acides arylaminoarsiniques il y a formation de produits de substitution bromés de point de fusion connu et de propriétés bien définies. Cette réaction permet donc une caractérisation des acides arylaminoarsiniques.

Nous nous sommes inspiré de ces recherches pour étudier :

1° L'action de l'acide bromhydrique fumant ($d = 1,75$) sur de nouveaux acides arylarsiniques et quelques chlorures et oxydes d'arsines.

2° L'action des halogènes à froid en milieu bicarbonaté sur les acides arylarsiniques.

ACTION DE L'ACIDE BROMHYDRIQUE FUMANT SUR LES ACIDES ARYLARSINIQUES ET QUELQUES CHLORURES ET OXYDES D'ARSINES

1° *Action de BrH sur les acides arylarsiniques.* — Les acides suivants ont été étudiés au cours de nos recherches :

acide *o* nitrophénylarsinique,
acide *p*. nitrophénylarsinique,
acide *p*. aminophénylarsinique,
acide *p*. chlorophénylarsinique
acide phénylarsinique,
acide *o*. tolylarsinique,
acide *p* tolylarsinique,
acide *p*. oxynitro-2-phénylarsinique.

Comme dans les recherches des auteurs cités, l'action de l'acide bromhydrique a conduit aux dérivés résultant de la substitution du brome à l'arsenic.

1° *Action de BrH sur l'acide o. nitrophénylarsinique.*

MODE OPÉRATOIRE. — 5 gr. d'acide *o*. nitrophénylarsinique sont additionnés de 20 gr. d'acide bromhydrique fumant ($d = 1,75$); le mélange est porté à l'ébullition à reflux pendant 3/4 d'heure jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement de brome.

Le produit de la réaction est soumis à un entraînement à la vapeur d'eau. Il distille une huile jaune se solidifiant par refroidissement. Les cristaux, isolés par filtration sur plaque de Büchner sont purifiés par cristallisations fractionnées dans l'alcool méthylique à la température de -10° environ. On obtient ainsi un produit jaune pâle se présentant sous forme de petites aiguilles fondant à 40° - 41° ; il est identifié à l'o.nitrobromobenzène (point de fusion : 41°) ⁽¹⁾. Le rendement est de 86 p. 100.

Dosage du brome. — Cette opération a été effectuée par la méthode de Charpentier-Volhard, après minéralisation de l'halogène par fusion alcaline; pour une prise d'essai de 0 gr. 184 on a utilisé 9 cm³ 1 de nitrate d'argent N/10 ce qui correspond à la quantité théorique du brome contenu dans l'o.nitrobromobenzène soit : 39,6 p. 100.

2° *Action de BrH sur l'acide p.nitrophénylarsinique.* — Le mode opératoire suivi est identique au précédent. On obtient dans les eaux résultant de l'entraînement à la vapeur un produit blanc cristallin qui est le p.nitrobromobenzène) point de fusion trouvé 122° , théorie : 125° ⁽²⁾). Le brome a été dosé par argentimétrie pour une prise d'essai de 0 gr. 2125 on a employé 10 cm³ 5 de nitrate d'argent N/10 ce qui correspond à 39,4 de brome p. 100.

3° *Action de BrH sur l'acide p.aminophénylarsinique.*

MODE OPÉRATOIRE. — L'opération a été effectuée sur l'anilarsinate de sodium (atoxyl Poulenc), après 10 minutes d'ébullition le dégagement de brome est terminé. Dans le ballon se trouve une solution de bromhydrate de p.bromoaniline. La p.bromoaniline est obtenue par entraînement à la vapeur d'eau après addition d'un excès de soude; il passe dans le distillat une huile épaisse incolore, cristallisant par refroidissement.

Le produit cristallisé est identifié à la p.bromoaniline (point de fusion trouvé : 63° , théorie : 63°) ⁽³⁾ Br trouvé : 46,6 p. 100, théorie : 46,5. Le rendement est de 72 p. 100.

⁽¹⁾ *Deuts. chem. Gesell.*, 1874, t. 7, p. 1175-1180.

⁽²⁾ *Liebigs Ann.*, 1870, t. 156, p. 308.

⁽³⁾ *Liebigs Ann.*, 1888, t. 209, p. 355.

4° *Action de BrH sur l'acide p.chlorophénylarsinique.* — Le mode opératoire suivi est identique à celui décrit précédemment, cependant la durée d'ébullition est portée de $3/4$ d'heure à 2 h. $1/2$. Le rendement en *p. chlorobromobenzène* est de 91 p. 100. Le *p. chlorobromobenzène* se présente sous forme de petits cristaux d'aspect micacés fondant à 66° (théorie : $67^{\circ}4$ d'après Korner) (1).

Dosages des halogènes. — Cette opération a été effectuée en utilisant la méthode indiquée par notre Maître, M. le professeur Bougault (2) après minéralisation des halogènes par fusion alcaline. Ce dosage repose sur les deux réactions suivantes, fournissant deux équations permettant le calcul de deux inconnues :

a) Précipitation en liqueur azotique par l'azotate d'argent et pesée du mélange de chlorure et de bromure d'argent.

b) Réduction du précipité obtenu par le zinc pur et l'acide sulfurique dilué, puis pesée de l'argent réduit,

Dans la première opération, pour une prise d'essai de 0 gr. 2885 on a obtenu 0 gr. 493 d'halogénure d'argent (théorie 0 gr. 4971) dans la deuxième opération en opérant sur la totalité du précipité argentique on a recueilli 0 gr. 321 d'argent réduit (théorie 0 gr. 3226) ; de ces deux résultats on a déduit la proportion de brome, soit 41,7 p. 100 et de chlore, soit 18,5 p. 100, ce qui correspond sensiblement aux proportions théoriques.

5° *Action de BrH sur l'acide phénylarsinique.* — Par l'action de l'acide bromhydrique fumant sur l'acide phénylarsinique on a obtenu le bromobenzène avec un rendement assez faible, il n'est en effet, que de 40 à 42 p. 100. Le bromobenzène se présente sous forme d'une huile incolore entraînable par la vapeur d'eau, le produit obtenu distille à 160° à la pression ordinaire (théorie 163°) (3). Le brome est dosé par argentimétrie après transformation en bromure (Br trouvé 50 p. 100, théorie 50,96).

(1) *Gazz. Chim. ital.*, 1874, t. 4, p. 342.

(2) *Journ. Pharm. Chim.*, 1899, t. 10, p. 18; *Ann. Chim. Anal.*, 1932, t. 14, p. 289-291.

(3) *Deuts. chem. Gesell.*, 1875, t. 8, p. 1044.

6° *Action de BrH sur l'acide o.tolylarsinique.* — On obtient une huile incristallisable bouillant à 178°-179° (1). La proportion de brome est de : 46,78 p. 100, trouvé : 47,3. Le rendement est de 45 p. 100.

7° *Action de BrH sur l'acide p.tolylarsinique.* — Il se forme du *p.*bromotoluène se présentant à l'état de beaux cristaux blancs après cristallisation dans l'alcool à 95° à la température de — 10°. Le *p.*bromotoluène obtenu fond à 26°-27° (théorie : 28°) (2) (Br trouvé : 47,1 p. 100, théorie 46,78).

8° *Action du BrH sur l'acide p.oxynitro-2-phénylarsinique.* — En faisant agir l'acide bromhydrique fumant ($d = 1,75$) sur l'acide *p.*oxynitro-2-phénylarsinique nous n'avons pas obtenu comme avec les acides précédents le dérivé monobromé mais le dérivé dibromé, le 1-oxy-2-nitro-4.6-dibromobenzène (point de fusion trouvé : 116°, théorie 118° (2) (Br trouvé : 54,27, théorie 53,87 p. 100).

II. ACTION DE L'ACIDE BROMHYDRIQUE FUMANT SUR LE CHLORURE DE *p.* NITROPHÉNYLARSINE ET SUR LE CHLORURE DE PHÉNYLARSINE

On chauffe 10 gr. de chlorure d'arsine avec 40 gr. d'acide bromhydrique fumant. Le réfrigérant est relié à deux flacons laveurs l'un à lessive de soude, l'autre à eau de javel afin d'éviter le dégagement d'arsine dans l'atmosphère du laboratoire. L'opération est ensuite terminée suivant la technique déjà décrite. Les rendements sont peu satisfaisants, on obtient, en effet, moins de 5 p. 100 de *p.* nitrobromobenzène et à peine 1 p. 100 de bromobenzène.

III. ACTION DE BrH FUMANT SUR L'OXYDE DE *p.* NITROPHÉNYLARSINE ET SUR L'OXYDE DE PHÉNYLARSINE

En faisant agir l'acide bromhydrique à froid sur l'oxyde de phénylarsine, on obtient le bromure de phénylarsine (Michaelis) (3); par action du brome sur ce bromure d'arsine il y a formation du dérivé bromé et départ de l'arsenic ainsi que l'ont montré La Coste et

(1) *Ztschr. für physiol. Chem.*, 1889, t. 4, p. 73.

(2) *Chem. Soc.*, 1930, t. 133 (2), p. 2400.

(3) *Deuts. chem. Gesell.*, 1877, t. 10, p. 624.

Michaelis. Une réaction analogue est signalée par ces auteurs en faisant réagir le chlore sur le chlorure de phénylarsine. En faisant réagir à la température de l'ébullition l'acide bromhydrique fumant ($d = 1,75$) directement sur l'oxyde d'arsine, nous avons obtenu le dérivé bromé, il se forme le bromure d'arsine sur lequel réagit immédiatement le brome provenant de la décomposition par la chaleur de l'excès d'acide bromhydrique. On a ainsi obtenu avec des rendements de 80 p. 100 environ le p. nitrobromobenzène et le bromobenzène à partir de l'oxyde de p. nitrophénylarsine et de l'oxyde de phénylarsine.

En résumé :

1° L'action de l'acide bromhydrique fumant sur les acides arylarsiniques et les oxydes d'arsines permet la caractérisation rapide de ces produits ; on obtient, en effet, avec un assez bon rendement et en peu de temps les dérivés bromés résultant de la substitution du brome à l'arsenic.

2° Dans le cas des chlorures il y a intérêt à les transformer préalablement en oxydes par ébullition avec un excès de carbonate de sodium, avant de faire réagir l'acide bromhydrique suivant la technique utilisée avec les acides arsiniques.

ACTION DES HALOGÈNES EN MILIEU BICARBONATÉ SUR LES ACIDES ARYLARSINIQUES.

Les acides suivants ont été étudiés au cours de nos recherches :

acide p.oxynitro-2-phénylarsinique,
acide p.chloronitro-2-phénylarsinique,
acide p.chlorophénylarsinique,
acide p.aminophénylarsinique,
acide o.nitrophénylarsinique.

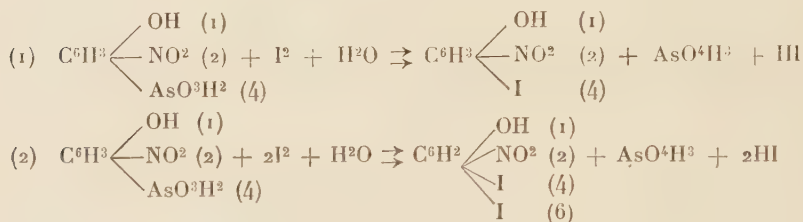
A. — ACTION DE L'IODE DU BROME ET DE L'HYPPOCHLORITE DE SOUDE SUR L'ACIDE p.OXYNITRO-2-PHÉNYLARSINIQUE

α) Action de l'iode

Lorsque l'on fait agir l'iode en présence d'un excès de bicarbonate sur l'acide p.oxynitrophénylarsinique on obtient un mélange de p.iodonitro-2-phénol et de diiodo-1-4-nitro-2-phénol, mélange plus ou

moins riche en l'un de ces composés suivant les quantités d'iode utilisées, et même si l'on emploie un excès suffisant on obtient uniquement le diiodo-1-4-nitro-2-phénol.

La substitution de l'iode à l'arsenic dans l'acide *p*.oxynitrophénylarsinique s'effectue en effet suivant les deux réactions :



Nous n'avons jamais pu obtenir uniquement la réaction (1) le dérivé monoiodé est toujours souillé d'une quantité plus ou moins grande du dérivé diiodé suivant les conditions d'expérience ; il est au contraire facile d'obtenir la transformation intégrale de l'acide arsinique en dérivé diiodé en utilisant un excès suffisant d'iode.

a) *Transformation de l'acide p.oxynitrophénylarsinique en p.iodonitro-2-phénol.*

Nous avons utilisé le mode opératoire suivant :

6 gr. 55 d'acide oxynitrophénylarsinique sont dissous dans 50 cm³ d'une solution au 1/5^e de bicarbonate de potassium. On ajoute ensuite lentement et en agitant 250 cm³ d'une solution iodoiodurée à 25 gr. 4 d'iode p. 1000 cm³. Cette solution est préparée de façon telle que 1000 cm³ oxydent 26 gr. 2 d'acide *p*.oxynitrophénylarsinique soit 1/10^e de molécule (réaction 1).

On abandonne la liqueur au repos au moins pendant 24 heures. La solution perd peu à peu sa coloration brune et présente après quelques heures une coloration rouge analogue à celle du bichromate de potasse. On remarque en outre un précipité volumineux dans le fond du ballon où s'est effectuée la réaction. La liqueur est filtrée sur plaque de Büchner, il reste sur la plaque un produit jaune mêlé de petits cristaux rouge orangé. Le précipité lavé à l'eau distillée puis séché dans le vide sulfurique est lavé à l'éther, il reste sur le filtre quelques cristaux rouges insolubles dans l'éther. Ce produit insoluble est le sel de potassium du dérivé diiodé.

La solution éthérée est évaporée, elle abandonne le *p.iodonitro-2-phénol* ⁽¹⁾ qui est caractérisé par son point de fusion 83° (bloc Maquenne), et le dosage de l'iode (iode trouvé 48,5 p. 100, théorie 47,9 p. 100).

Le *p.iodonitrophénol* peut être séparé également du sel de potassium du dérivé diiodé par entraînement à la vapeur d'eau ⁽²⁾. Le rendement est de 82 à 85 p. 100.

b) *Transformation de l'acide p.oxynitrophénylarsinique en diodo-4-6-nitro-2-phénol.*

Nous avons utilisé la technique suivante :

6 gr. 55 d'acide *p.oxynitrophénylarsinique* sont dissous dans 50 cm³ de solution de bicarbonate de potasse au 1/5^e. On ajoute ensuite afin d'obtenir la réaction II un excès de la solution iodoiodurée dont la formule a été donnée plus haut.

La liqueur est abandonnée au moins pendant 8 jours à la température du laboratoire, il se fait un précipité abondant. On filtre sur plaque de Büchner. Le produit insoluble est lavé avec une solution à 5 p. 100 d'hyposulfite de sodium afin d'éliminer l'excès d'iode, puis à l'eau distillée; finalement après avoir été séché dans le vide sulfurique. Le produit est lavé à l'éther afin d'éliminer les traces du dérivé moniodé ayant pu se former. Si l'on a soin d'attendre au moins 8 jours avant de recueillir le précipité il ne se forme pas de dérivé moniodé et la réaction II est intégrale.

Il reste sur le filtre le sel de potassium du diiodo-4-6-nitro-2-phénol; ce composé se présente sous forme de cristaux rouge-sang insolubles dans l'eau.

Le dérivé diiodé est obtenu en décomposant son sel de potassium par l'acide chlorhydrique après l'avoir mis en suspension dans l'eau. Le dérivé diiodé est recueilli par filtration sur une plaque de Büchner.

Le diiodo-4-6-nitro-2-phénol ⁽³⁾ se présente sous forme de cristaux jaunes fondant à 97-98° ⁽³⁾ (bloc Maquenne); le rendement est de 98-99 p. 100.

⁽¹⁾ *Zeits. chem.*, 1868, t. 11, p. 324.

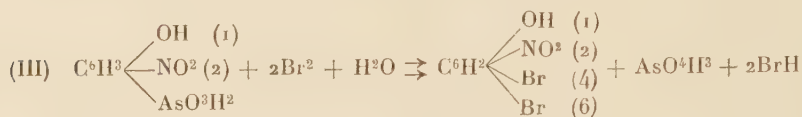
⁽²⁾ *Liebigs Ann.*, 1817, t. 241, p. 74.

⁽³⁾ *Jahr. Forsch. d. Chem*, 1867, t. 20, p. 617.

REMARQUE. — Le dosage de l'iode a été effectué suivant la méthode de Baubigny-Chavanne ⁽¹⁾. Ce produit conservé en flacons se colore en rouge à la longue, et au contact de l'alcalinité du verre il donne des sels sodiques rouges.

β) *Action du brome. Transformation de l'acide p.oxynitro-2-phénylarsinique en dibromo-4-6-nitro 2-phénol.*

Le brome en présence d'un excès de bicarbonate oxyde l'acide p.oxynitrophénylarsinique suivant la réaction :



Nous avons utilisé une solution bromobromurée préparée de façon telle que 1 litre oxyde 1/10^e de molécule d'acide p.oxynitrophénylarsinique.

Le mode opératoire suivi est identique à celui indiqué précédemment. Il se fait assez rapidement, en une semaine environ, un précipité jaune orangé qui est séparé par filtration. Ce précipité est identifié au *dibromo-4-6-nitro 2-phénol* ⁽²⁾. Point de fusion trouvé 116°-117°, théorie 118°, brome trouvé 53 p. 100, théorie 53,8 p. 100). Rendement 72 à 75 p. 100 après 15 jours.

γ) *Action de l'hypochlorite de soude. Transformation de l'acide p.oxynitro-2-phénylarsinique en dichloro-4-6-nitro-2-phénol.*

L'hypochlorite de soude agit sur l'acide p.oxynitro-2-phénylarsinique de la même façon que le brome. Nous avons employé pour nos recherches une solution d'eau de javel dont 1 cm³ est susceptible de libérer 0 gr. 0171 de chlore actif.

Le mode opératoire est le suivant :

6 gr. 50 d'acide p.oxynitro-2-phénylarsinique sont dissous dans 50 cm³ de solution au 1/5^e de bicarbonate de potassium. On ajoute ensuite 100 cm³ de la solution d'hypochlorite titrée précédemment. On abandonne ensuite à la température du laboratoire, il se fait lente-

(1) *Bull. Soc. chim*, 1903, t. 29(3^e), p. 807-810.

(2) *Liebigs Ann.*, 1866, t. 137, p. 207.

ment un précipité jaune, microcristallin. Ce produit recueilli au bout d'un mois est identifié au *p.chloronitro-2-phénol* ⁽¹⁾. (Point de fusion trouvé 121°, théorie 121°; chlore trouvé 19,7 p. 100, théorie 20,4).

Le *p.chloronitro-2-phénol* est soluble dans l'éther et le chloroforme, il donne des sels de couleur rouge orangé.

B) ACTION DE L'IODE, DU BROME ET DU CHLORE SUR L'ACIDE *p.CHLORO-NITRO-2-PHÉNYLARSINIQUE*.

α) *Action de l'iode.*

Lorsqu'on fait agir l'iode sur l'acide *p.chloro-nitro-2-phénylarsinique* dans les mêmes conditions que sur l'acide précédent, il ne nous a pas été permis d'observer la transformation en dérivé iodé avec départ de l'arsenic comme dans le cas de l'acide *p.oxynitrophénylarsinique* et substitution de l'iode à l'arsenic.

β) *Action du brome. Transformation de l'acide p -chloronitro-2-phénylarsinique en p.chloronitro-2-bromobenzène.*

Mode opératoire. — 5 gr. d'acide *p.chloronitrophénylarsinique* sont dissous dans une solution au 1/5^e de bicarbonate de potasse. On ajoute ensuite lentement la solution bromobromurée, renfermant 20 p. 100 de brome. On laisse en contact 8 jours. Il se fait un précipité blanc cristallin, qui est recueilli sur plaque de Büchner. Le produit précipité est identifié au *p.chloronitro-2-bromobenzène* ⁽²⁾ (P. F. = 68°), théorie 68°/4 d'après Kærner. Les halogènes ont été dosés par la méthode de Bougault précédemment décrite, après minéralisation de la matière organique par fusion alcaline (Cl trouvé : 14,6 p. 100, théorie : 15 p. 100, brome trouvé p. 100 : 34,2; théorie : 33,8.

γ) *Action de l'hypochlorite de soude.* — L'hypochlorite n'oxyde pas l'acide *p.chloronitro-2-phénylarsinique*, après 15 jours de contact on n'observe ni trouble, ni précipité.

⁽¹⁾ *Deuts. Chem. Gesell.*, 1893, t. 26, p. 2466.

⁽²⁾ *Jahr. d. Fortsch. d. Chem.*, 1875, t. 28, p. 325.

C) ACTION DES HALOGÈNES SUR LES ACIDES *p*.CHLOROPHÉNYLARSINIQUE, *p*.AMINOPHÉNYLARSINIQUE ET *o*.NITROPHÉNYLARSINIQUE.

Les halogènes agissant sur ces acides dans les mêmes conditions que sur l'acide *p*.oxynitro-2-phénylarsinique, ne les oxydent pas, il n'a pas été observé même après un an de contact, la formation des dérivés halogénés résultant de la substitution des halogènes à l'arsenic.

CONCLUSIONS. — 1^o L'action des halogènes en milieu bicarbonaté sur l'acide *p*.oxynitrophénylarsinique permet la caractérisation de cet acide. On obtient en effet assez rapidement, tout au moins avec l'iode et le brome, les dérivés iodés et bromés résultant de la substitution du brome à l'arsenic. L'action de l'iode permet d'obtenir suivant les conditions opératoires, le dérivé mono- ou di-iodé.

L'action de l'hypochlorite est lente; le rendement mauvais, même après plusieurs mois de contact.

2^o L'acide *p*.chloronitrophénylarsinique est oxydé seulement par le brome; dans les conditions de l'expérience on obtient la substitution du brome à l'arsenic et formation de *p*.bromonitrochlorobenzène; l'iode et l'hypochlorite de soude sont sans action.

3^o Les acides arsiniques suivants :

Acide *p*.chlorophénylarsinique,
Acide *p*.aminophénylarsinique,
Acide *o*.nitrophénylarsinique

n'ayant pas de groupe électro-négatif suffisamment fort, ne sont pas oxydés par les halogènes en milieu bicarbonaté.

CHAPITRE V

ACTION DE L'ACIDE PHOSPHOREUX SUR LES ACIDES ARSINIQUES

L'action des halogènes sur les phénarsazines permet une caractérisation rapide de ces dérivés ; il y a en effet départ d'arsenic et formation d'amines aromatiques faciles à caractériser ⁽¹⁾ ; l'acide phosphoreux agit sur ces dérivés de façon analogue. En outre, par suite de la réduction de l'acide arsinique par l'acide phosphoreux il y a formation d'un précipité noir d'arsenic métalloïdique que l'on peut recueillir et peser ⁽²⁾.

L'action de l'acide phosphoreux sur les phénarsazines permet donc à la fois le dosage de l'arsenic du composé et sa caractérisation par formation d'amine ; ainsi avec la phénarsazine Rasuwajew (2) obtient la diphénylamine.

Nous nous sommes proposé d'appliquer cette méthode de caractérisation des phénarsazines à l'identification de nouveaux acides arylarsiniques, et de quelques chlorures et oxydes d'arsines.

Voici la liste des acides arsiniques, chlorures et oxydes d'arsines examinés :

acide *p*.chlorophénylarsinique,
acide *p*.tolylarsinique,
acide *m*.tolylarsinique,
acide *p*.chloronitro-2-phénylarsinique,
anilarsinate de sodium,
acide *p*.oxy *m*.aminophénylarsinique,
acide *p*.oxynitro-2-phénylarsinique,
méthylarsinate de sodium,
cacodylate de sodium,
triphénylarsine,

(¹) *Deuts. chem. Gesell.*, 1929, t. 62, p. 1208-1220.

(²) *Deuts. chem. Gesell.*, 1931, t. 64, p. 2860-2863.

chlorure de *p*.chlorophénylarsine,
chlorure de *p*.tolylarsine,
oxyde de *p*.chlorophénylarsine,
oxyde de *p*.tolylarsine.

A. — ACTION DE L'ACIDE PHOSPHOREUX SUR LES ACIDES ARSINIQUES.

1^o Action de PO^3H^3 sur l'acide *p*.chlorophénylarsinique.

MODE OPÉRATOIRE. — 1 gr. 542 d'acide *p*.chlorophénylarsinique sont mélangés intimement avec 6 gr. 50 d'acide phosphoreux cristallisé; le mélange est mis dans un ballon Pyrex à deux tubulures; on a soin de purger l'appareil d'air en faisant passer un courant de gaz carbonique. On porte le mélange lentement à 110-115° puis à 170° pendant 2 heures. L'acide *p*.chlorophénylarsinique est réduit, il y a formation d'un dépôt d'arsenic métallique, il distille du chlorobenzène que l'on recueille dans de l'acide nitrique fumant et froid. On obtient ainsi un produit huileux épais qui est purifié par cristallisations fractionnées dans l'alcool froid.

Le produit insoluble dans l'alcool (80 p. 100 environ du produit initial) est identifié au *p*.chloronitrobenzène (point de fusion trouvé : 82-83°, théorie : 87° ⁽¹⁾). Les eaux-mères sont précipitées ensuite par l'eau; on obtient de petites quantités d'un produit cristallin jaune pâle, d'odeur agréable fondant à 30-31° qui est identifié à l'o chloronitrobenzène ⁽²⁾ (point de fusion : 32°⁰⁸).

L'arsenic restant dans le ballon recueilli sur un creuset filtre en verre d'Iéna est lavé soigneusement à l'eau distillée bouillie, puis à l'alcool et finalement à l'éther. Le creuset séché rapidement dans le vide sulfurique est pesé (poids d'arsenic trouvé : 0,482, théorie : 0,488).

2^o Action de PO^3H^3 sur l'acide *p*.tolylarsinique.

MODE OPÉRATOIRE. — Le mode opératoire suivi est identique à celui indiqué précédemment. On obtient un produit blanc cristallin qui est le *p*.nitrotoluène (point de fusion trouvé : 50°, théorie : 54°).

⁽¹⁾ *Deuts. chem. Gesell.*, 1882, t. 15, p. 1002.

⁽²⁾ *Liebigs Ann.*, 1876, t. 182, p. 107.

⁽³⁾ *Zeits. f. chem.*, 1865, t. 8, p. 223.

L'arsenic est dosé par pesée (poids d'arsenic trouvé 33,9 p. 100, théorie 34,72).

3° *Action de PO^3H^3 sur l'acide m.tolylarsinique.*

L'opération a été effectuée suivant la technique déjà décrite. On obtient comme précédemment le *p*.nitrotoluène.

4° *Action de PO^3H^3 sur l'acide p.chloronitro-2-phénylarsinique.*

Le *o*.chloronitrobenzène résultant de l'action de PO^3H^3 cristallisé par l'acide *p*.chloro-2-nitrophénylarsinique n'a jamais pu être caractérisé.

Dès que la température atteint 105-110° la réaction s'emballe, même en opérant sur de petites quantités, il y a explosion ; il ne nous a pas été possible de recueillir les produits de la réaction.

5° *Action de PO^3H^3 sur l'anilarsinate de sodium.*

Nous avons suivi le même mode opératoire que celui décrit précédemment. Dans le ballon où a eu lieu la réduction il reste l'arsenic et l'aniline à l'état de sel soluble dans l'eau, on lave soigneusement à l'eau distillée, le sel d'aniline est dissout, on peut peser ainsi ensuite l'arsenic (poids d'arsenic trouvé : 23,85 p. 100, théorie : 24,12 p. 100).

L'aniline est caractérisée dans les eaux de lavage par la coloration bleue qu'elle prend par l'eau de javel ainsi que par formation de phénylcarbylamine.

6° *Action de PO^3H^3 sur l'acide p.oxy m.aminophénylarsinique.*

L'arsenic est dosé par pesée après réduction (As trouvé : 31,9 p. 100, théorie : 32,18 p. 100).

Les eaux de lavage concentrées sont traitées par le bicarbonate de potassium, il se précipite un produit blanc, cristallin fondant à 170°. Ce corps est soluble dans les acides, insoluble dans l'eau froide où il précipite par refroidissement ; il est identifié à l'*o*.aminophénol (Point de fusion : 170-171°) (1).

(1) *Deuts. chem. Gesell.*, 1880, t. 13, p. 1536.

7^o Action de PO^3H^3 sur la triphénylarsine.

L'acide phosphoreux cristallisé réduit à 120-150^o la triphénylarsine de la même façon que les acides arsiniques (Poids d'arsenic trouvé : 24,2 p. 100, théorie 24,50). Il y a formation de benzène qui est recueilli dans l'acide nitrique et caractérisé par formation de nitrobenzène reconnaissable à son odeur.

8^o Action de PO^3H^3 sur le méthylarsinate de sodium
et le cacodylate de sodium.

Nous n'avons pu doser l'arsenic dans ces composés en les soumettant à l'action de l'acide phosphoreux ; il y a formation de produits volatils à la température où l'on opère.

B. — ACTION DE PO^3H^3 SUR LES CHLORURES DE *p*.CHLOROPHÉNYLARSINE
DE TOLYLARSINE ET SUR LES OXYDES DE *p*.CHLOROPHÉNYLARSINE ET DE
p.TOLYLARSINE.

MODE OPÉRATOIRE. — Le mode opératoire suivi est identique à celui décrit précédemment, vu la température à laquelle on opère, les chlorures et les oxydes d'arsines ont distillé en grande partie avant que la réduction soit effectuée.

Dans ces conditions il est très difficile de caractériser les produits de réduction et par suite les chlorures ou les oxydes d'arsines.

CONCLUSIONS.

1^o L'action de l'acide phosphoreux sur les acides arsiniques permet la caractérisation rapide de ces produits dans la plupart des cas envisagés, on obtient en effet rapidement les restes arylés facilement identifiables, soit directement, soit par transformation, en dérivés nitrés de propriétés bien définies. On peut en outre doser par pesée l'arsenic résultant de la réduction de l'acide arylarsinique par PO^3H^3 .

2^o Les chlorures et les oxydes d'arsines ne peuvent être identifiés par cette méthode ; ils sont en effet volatilisés en grande partie à la température où l'on opère.

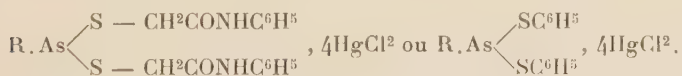
CONCLUSIONS

Les recherches que nous venons d'exposer nous ont conduit aux résultats suivants :

1° *La thioglycolanilide* ($\text{SH} - \text{CH}^2\text{CONHC}^6\text{H}^5$) comme l'a montré précédemment Hamel agit sur les chlorures ou les oxydes d'arsines en donnant des composés de point de fusion net; ces composés sont en outre dosables par iodométrie. Ces deux propriétés, c'est-à-dire point de fusion net et dosage iodométrique permettent l'identification des acides arsiniques, des chlorures ou des oxydes d'arsines.

2° *Le thiophénol* ($\text{SH} \cdot \text{C}^6\text{H}^5$) réagit sur les chlorures d'arsines de la même façon que le thioglycolanilide. Les composés obtenus sont dosables par l'iode et transformés au cours de cette oxydation en acides arylarsiniques et dithiophénol. On ne peut penser utiliser le thiophénol à la caractérisation rapide des chlorures d'arylarsines, les arylarsinites de thiophénol obtenus étant liquides pour la plupart.

3° Les arylarsinites de thioglycolanilide ainsi que les arylarsinites de thiophénol ont la propriété de former avec le chlorure mercurique une combinaison cristallisée de la forme :



Ces composés sont tous dosables par iodométrie. Les combinaisons obtenues à partir des arylarsinites de thioglycolanilide possèdent un point de fusion net, propriété pouvant être utilisée en vue de leur caractérisation; ceux obtenus à partir des arylarsinites de thiophénol étant dépourvus de point de fusion net ne peuvent être utilisés en vue de la caractérisation rapide des arylarsinites leur ayant donné naissance.

4^o a) *L'action des halogènes en milieu bicarbonaté* sur l'acide *p*.oxynitrophénylarsinique permet la caractérisation de cet acide. On obtient en effet assez rapidement et avec de bons rendements, tout au moins avec l'iode et le brome, les dérivés iodés et bromés résultant de la substitution du brome à l'arsenic ; l'action de l'iode permet d'obtenir suivant les conditions opératoires le dérivé mono et diiodé.

L'acide *p*.chloronitrophénylarsinique traité dans les mêmes conditions par l'hypochlorite de soude, le brome et l'iode est seul attaqué par le brome, on obtient avec de mauvais rendements le *p*.bromo-nitrochlorobenzène.

Les acides arsiniques suivants :

acide *p*.chlorophénylarsinique,
acide *p*.aminophénylarsinique,
acide *o* nitrophénylarsinique,

n'ayant pas de groupe électronégatif suffisamment fort ne sont pas oxydés par les halogènes en milieu bicarbonaté.

b) *L'action de l'acide bromhydrique fumant* sur les acides arylarsiniques et les oxydes d'arsines permet la caractérisation rapide de ces produits ; on obtient en effet avec un assez bon rendement et en peu de temps les dérivés bromés résultant de la substitution du brome à l'arsenic.

Dans le cas des chlorures il y a intérêt à les transformer préalablement en oxydes par ébullition avec un excès de carbonate de sodium, avant de faire réagir l'acide bromhydrique suivant la technique utilisée avec les acides arsiniques, l'action directe de BrH ne fournissant les dérivés bromés qu'avec de mauvais rendements.

5^o *L'action de l'acide phosphoreux* sur les acides arsiniques permet la caractérisation rapide de ces composés, on obtient en effet rapidement un précipité d'arsenic métalloïdique que l'on peut recueillir et peser, et formation d'un carbure cyclique substitué qu'il est facile d'identifier. Les chlorures et les oxydes d'arsines ne peuvent être caractérisés par cette méthode, ils sont en effet volatils en grande partie à la température où l'on opère.

6^o Les composés nouveaux préparés au cours de ce travail sont les suivants :

<i>o.</i> nitrophénylarsinite de thioglycolanilide	P. F. = 163°
<i>m.</i> nitrophénylarsinite de thioglycolanilide	149°
<i>p.</i> nitrophénylarsinite de thioglycolanilide	115°
diphénylarsinite de thioglycolanide	83°
<i>p.</i> aminophénylarsinite de thioglycolanilide. . . .	156°
<i>p.</i> chlorophénylarsinite de thioglycolanilide. . . .	162°
chloro-4-nitro 3-phénylarsinite de thiophénol . . .	liquide
<i>o.</i> nitrophénylarsinite de thiophénol	P. F. = 83°
<i>m.</i> nitrophénylarsinite de thiophénol	liquide
<i>p.</i> nitrophénylarsinite de thiophénol	26°-27°
<i>p.</i> chlorophénylarsinite de thiophénol.	liquide
<i>p.</i> aminophénylarsinite de thiophénol.	P. F. = 127°
<i>o.</i> tolylarsinite de thiophénol	liquide
<i>p.</i> tolylarsinite de thiophénol	—
diphénylarsinite de thiophénol.	—

VU : *Le Président,*
J. BOUGAULT.

VU : *Le Doyen,*
PAUL GUÉRIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

BIBLIOGRAPHIE

- AKABORI (S.). — 1-3 Dimethyl-barbitursäure als Aldehydreagens. *Deuts. chem. Gesell.*, 1933, t. 66, p. 139-143.
- ARMSTRONG. — Sur les dérivés nitrés de l'acide dibromophénol sulfureux, sur l'acide bromophénoldisulfureux et sur la formation des acides nitrophénolsulfureux substitués. *Bull. Soc. Chim.*, 1872, t. 18, p. 250-252.
- ARMSTRONG. — On the Nitration Products of the Dibromophenol sulphonic acids. On the bromophenol-sulphonic acid. On the formation of substituted Nitrophenol sulphonic acids. *Chem. News.*, 1872, t. 25, p. 284.
- BAYER (A. von). — Ueber die Verbindungen des Arsens mit dem Methylene. *Liebigs Ann.*, 1858, t. 107, p. 257.
- AUSTEN (P.). Ueber Dinitroparadibromobenzole und deren Derivate. *Deuts. chem. Gesell.*, 1876, t. 9, p. 918-923.
- BARBER (H.). — Some derivatives of arylthioarsinous acids. *Chem. Soc.*, 1929, t. 132, p. 1020-1024.
- BARBER (H.). — Thiolacetamide as a reagent for identification of arsenic acid. *Chem. Soc.*, 1929, t. 132, p. 1024-1026.
- BAUBIGNY (H.) et CHAVANNE (G.). — Sur un nouveau procédé pour le dosage des corps halogénés dans les composés organiques. *Bull. Soc. chim.*, 1903, t. 29 (3), p. 807-810.
- BECKURTS (H.) und FRERICHs (G.). — Beiträge zur Kenntnis der Rhodanesigsäurer und der Thioxyfettsäureanilid. *Journ. prakt. chem.*, 1902, t. 66, p. 172-193.
- BEILSTEIN (F.) und KURBATOW (A.). — Ueber die Substitution im Benzol. *Liebigs Ann.*, 1876, t. 182, p. 94-112.
- BENDA (L.). — Über Sekundäre aromatische Arsinsäuren. *Deuts. chem. Gesell.*, 1908, t. 41, p. 2367.
- BENDA (L.). — O Aminophenyl-arsinsäure (o Arsanilsäure). *Deuts. chem. Gesell.*, 1911, t. 44, p. 3304-3308.
- BENDA (L.). — Ueber die Nitrierung der Arsanilsäure. *Deuts. chem. Gesell.*, 1912, t. 45, p. 53-58.
- BENDA (L.). — Über Arsenverbindungen der Anthrachinonreihe. *Journ. prakt. Chem.*, 1917, t. 95, p. 74.
- BENDA (L.) und KAHN. — Ueber einige Homologe und Derivate der Arsanilsäure. *Deuts. chem. Gesell.*, 1908, t. 41, p. 1672.
- BINZ, RÄTH, MAIER-BODE. — Über Tautomerie bei der 2-oxy-pyridin-5-arsinsäure. *Liebigs Ann.*, 1930, t. 478, p. 22-42.

- BERTHEIM (A.). — Ueber halogenierte *p*.Aminophénylarsinsäuren. *Deuts. chem. Gesell.*, 1910, t. 43, p. 530-540.
- BERTHEIM (A.). — Eine isomere Aminophenylarsinsäure. *Deuts. chem. Gesell.*, 1908 t. 41, p. 1655.
- BERTHEIM (A.). — Nitro und Aminoarsanilsäure. *Deuts. chem. Gesell.*, 1911, t. 44, p. 3093-3096.
- BERTHEIM (A.). — Diazophenylarsinsäure und ihre Umwandlungsprodukte. *Deuts. chem. Gesell.*, 1908, t. 41, p. 1853.
- BERTHEIM (A.) und BENDA (L.). Die Konstitution der isomeren Aminophenylarsinsäure und der Michaelischen Nitro-phenylarsinsäure. *Deuts. chem. Gesell.*, 1911, t. 44, p. 3297.
- BRENANS (P.). — Sur quelques phénols iodés. *Bull. Soc., Chem.*, 1902, t. 27 (3), p. 398-402.
- BOUGAULT (J.). — Sur le dosage du chlore, du brome et de l'iode mélangés. *Journ. pharm. chim.*, 1899, t. 10 (6), p. 18-20.
- BOUGAULT (J.) et CATTELAINE (E.). — Sur le dosage du chlore et du brome dans un mélange de chlorure et de bromure. *Ann. chim. anal.*, 1932, t. 14, p. 289-291.
- CARIUS (L.). — Entstehung der Schwefeleisigsäure und ihrer Analogen durch Oxydation von Sulfosäuren derselben Basicität. *Liebigs Ann.*, 1862, t. 124, p. 43-57.
- CLAESSON (P.). — Ueber Thioglycolsäure. *Liebigs Ann.*, 1877, t. 187, p. 113-126.
- CLAESSON (P.). — Ueber Dithioglycolsäure. *Deuts. chem. Gesell.*, 1881, t. 14, p. 409-411.
- COHEN (A.). — Trypanocidal action and chemical constitution Part XII. Arylthioarsinites derived from K. Thioundecolic acid. *Chem. Soc.*, 1932, t. 135, p. 593-598.
- DEBOURDEAUX (L.). — Sur l'emploi du persulfate de soude en analyse. *Bull. Soc. pharm.*, 1920, t. 27, p. 225-240, 300-313, 363-372, 424-435; 1921, t. 28, p. 145-155, 191-202, 289, 295; 1922, t. 29, p. 20-28, 89-96.
- DEHN (W.) and GRATH (Mc). — Arsonic and arsenic acids. *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1906, t. 28, p. 347-361.
- DEHN (W.) and WILCOX (B.). — Secondary arsines. *Amer. Chem. Journ.*, 1906, t. 35, p. 1-45.
- EHRLICH (P.) und BENDA (L.). — Ueber *p*.Aminophenylarsinsäure. *Deuts. chem. Gesell.*, 1907, t. 40, p. 3292.
- EHRLICH (P.) and BERTHEIM (A.). — Ueber das Salzsäure 3 : 3' diamino 4 : 4' dioxybenzol und seine nächsten Verwandten. *Deuts. chem. Gesell.*, 1912, t. 45, p. 756.
- EHRLICH (P.) und KARRER (P.). — Arseno-Metallverbindungen. *Deuts. chem. Gesell.*, 1915, t. 48, p. 1634-1644.
- ELSON (L.), GIBSON (Ch.), JOHNSON (J.). — 10-chloro-5 : 10 dihydrophenarsazine and its d. Derivatives. Part. VIII. The Bromination of 10-chloro-5 : 10 dihydrophenarsazine and some of its derivatives. *Chem. Soc.*, 1929, t. 132, p. 1080-1084.

- FINZI (C.) e FURLOTTI (V.). — Acidi arsenicali derivati dal tiofene. *Gazz. chim. ital.*, 1915, t. 45, p. 290-302.
- FINZI (C.) e FURLOTTI (V.). — Acidi arsenicali dal tiofene. *Gazz. chim. ital.*, 1915, t. 45, p. 280-290.
- FITTING (R.) und MAGER (E.). — Beiträge zur Entscheidung der Stellungsfrage in der aromatischen Gruppe. *Deuts. chem. Gesell.*, 1874, 7, p. 1175-1180.
- FOURNEAU et OCHSLIN. — Chlorure de l'acide dichloroarsinobenzoïque 1-4. Ethers de l'acide benzarsinieus et de l'acide benzarsinique. *Bull. Soc. chim.*, 1912, t. 11 (4), p. 909-914.
- FRIEDLAENDER (P.) und CHWALA (A.). — Ueber Arylthioglycolsäuren. *Monats. f. Chem.*, 1907, t. 28, p. 247-280.
- GRUTTNER und KRAUSE (T.). — Neue heterocyclische Systeme II. Pyrrolidin-Analoga ni denen das Stickstoffatom durch Phosphoarsen oder Antimonersetz ist. *Deuts. chem. Gesell.*, 1916, t. 49, p. 437.
- GRUTTNER (G.) und WIERNIK (M.). — Beiträge zur Kenntniss der organischen Antimonverbindungen I Die Anwirkung von Antimontrichlorid auf Triphenylantimon. *Deuts. chem. Gesell.*, 1915, t. 48, p. 1749-1758.
- GUTTNER (G.) und WIERNIK (M.). — Beiträge zur Kenntniss der organischen Antimonverbindungen Darstellung gemischter Alkyl-stibine. *Deuts. chem. Gesell.*, 1915, t. 48, p. 1759.
- GRUTTNER (G.) und WIERNIK (M.). — Neue heterocyclische Systeme. I. Pipendin-Analoga in denen das Stickstoffatom durch Phosphor, Arsen, Antimon der Wismuth ersetzt ist. *Deuts. chem. Gesell.*, 1915, t. 48, p. 1475.
- HAMEL (R.). — Contribution à l'identification des acides arsiniques, des oxydes et des chlorures d'arsines. *Thèse Doct. Univ. (Pharmacie)*. Paris, 1932 (Pichon, éd.).
- HUBNER (H.). — Diphenyl, Diphenylabkömmlinge und eine Anhydrobase des Diphenyls. *Liebigs Ann.*, 1881, t. 209, p. 339-384.
- HUBNER (H.) und POST (J.). — Ueber Bromtoluole und das Verhalten ihrer Wasserstoffatome. *Liebigs Ann.*, 1873, t. 169, p. 6-69.
- JACOBS (W.), HEIDELBERGER (M.) and ROLF (I.). — On nitro and aminoaryl-arsonic acids. *Journ. Amer. chem. Soc.*, 1918, t. 40, p. 1580-1590.
- JOHNSON (J.) and VOEGTLIN (G.). — Arsenic derivatives of cysteine. *Jour. biol. Chem.*, 1930, t. 89, p. 27-31.
- KALB (L.). — Ueber Arsenthren (Diphenylendiarsin). *Liebigs An.*, 1921, t. 423, p. 39-75.
- KARRER (P.). — Zur Kenntniss aromatischer Arsinverbindungen I. Über p. Nitrosophenylarsinsäure. *Deuts. chem. Gesell.*, 1912, t. 45, p. 2065.
- KARRER (P.). — Zur Kenntniss aromatischer Arsenverbindungen. III. Ueber Diazimid arylarsinsäurer und einige ihrer Derivate. *Deuts. chem. Gesell.*, 1913, t. 46, p. 249.
- KARRER (P.). — Zur Kenntniss aromatischer Arsenverbindungen. IV. Darstellung der 3 nitro.4.dimethylamino phenylarsinsäure und der 3-nitro-4-oxy-phenylarsinsäure. *Deuts. chem. Gesell.*, 1913, t. 46, p. 515.

- KARRER (P.). — Zur Kenntnis aromatischer Arsenverbindungen. Ueber p. Iodoso und p. Iodo-phenyl arsinsäure. *Deuts. chem. Gesell.*, 1914, t. 47, p. 196.
- KARRER (P.). — Zur Kenntnis aromatischer Arsenverbindungen. VII. Ueber eine eigenartige Lichtreaktion. *Deuts. chem. Gesell.*, 1914, t. 47, p. 1783-1785.
- KARRER (P.). — Zur Kenntnis aromatischer Arsenverbindungen. Ueber einige Reduktionsprodukte der 2-4-Dinitrophenylarsinsäure und eine posse Klasse von neuen Carbaminsäure Derivation. *Deuts. chem. Gesell.*, 1914, t. 47, p. 2275.
- KARRER (P.). — Zur Kenntnis aromatischer Arsenverbindungen. Ueber einige Stilben-arsinsäuren und ihre Derivate. *Deuts. chem. Gesell.*, 1915, t. 48, p. 305-315.
- KARRER (P.). — Die Konstitution der arseno metallverbindungen. *Deuts. chem. Gesell.*, 1919, t. 52, p. 2319-2322.
- KLASON (P.) und CARLSON (T.). — Ueber die volumetrische Bestimmung von organischen Sulphydraten und Thiosäuren. *Deuts. chem. Gesell.*, 1906, t. 39, p. 732-738.
- KLINGER (H.) und KREUTS (A.). — Ueber die Einwirkung von Iodmethyl auf arsenigsäures Natrium. *Liebigs Ann.*, 1888, t. 249, p. 147-155.
- KORNER (W.). — Über Iod. Brom- und Nitroderivate des Phenols. *Jahr. Forschr. der Chem.*, 1867, t. 20, p. 615-620.
- KORNER (W.). — Thatsachen zur Bestimmung des chemischen Ortes in der aromatischen Reihe. *Zeits. f. chemie*, 1868, t. 11, p. 322-326.
- KOERNER (W.). — Study sull' isomeria delle così dette sostanze aromatiche a sei atomi di carbonio. *Gazz. chim. ital.*, 1874, t. 4, p. 305-446.
- LABES (R.). — Ueber die pharmakologische Bedeutung der chemischen Reaktionen zwischen arseniger Säure und Thiolverbindungen. *Arch. exp. Pathol. u. Pharm.*, 1929, t. 141, p. 148-160.
- LA COSTE (W.) und MICHAELIS (A.). — Ueber Mono- und Diphenylarsenverbindungen. *Deuts. chem. Gesell.*, 1878, t. 11, p. 1883-1890.
- LA COSTE (W.) und MICHAELIS (A.). — Ueber Aromatische Arsenverbindungen. *Liebigs Ann.*, 1880, t. 201, p. 184-261.
- MICHAELIS (A.). — Ueber aromatische Arsenverbindungen. *Deuts. chem. Gesell.*, 1875, t. 8, p. 1316-1317.
- MICHAELIS (A.). — Aromatische Arsenverbindungen. *Deuts. chem. Gesell.*, 1876, t. 9, p. 1566.
- MICHAELIS (A.). — Ueber die Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe mit den Radicalen der Aromatischen Reihe. Dritte Abhandlung: Ueber aromatische Arsenverbindungen. *Liebigs Ann.*, 1880, t. 201, p. 184-261.
- MICHAELIS (A.). — Ueber aromatische Arsenverbindungen. *Liebigs Ann.*, 1902, t. 320, p. 271-344.
- MICHAELIS (A.). — Ueber aromatische Arseno-Verbindungen. *Liebigs Ann.*, 1902, t. 321, p. 141.

- MICHAELIS (A.) und LYNK. — Über die Constitution der Phosphonium und Arseniumverbindungen. *Liebigs Ann.*, 1881, t. 207, p. 193-219.
- MICHAELIS und REESE (A.). — Ueber aromatische Antimonverbindungen und eine neue Bildungsweise aromatischer Arsenverbindungen. *Deuts. chem. Gesell.*, 1882, t. 15, p. 2876-2892.
- MICHAELIS (A.) und SCHULTE (C.). — Ueber Arsenobenzol. *Deuts. chem. Gesell.*, 1881, t. 14, p. 912-914.
- MICHAELIS (A.) und SCHULTE (C.). — Ueber Arsenobenzol, Arsenonaphthalin, und Phenylkakodyl. *Deuts. chem. Gesell.*, 1882, t. 15, p. 1952.
- MORGAN (C.). — Organic compounds of Arsenic and antimony. *Longmans, Green and Co ed London*, 1918.
- NEUMANN (G.). — Schwefelsäure als Iodüberträger. *Liebigs Ann.*, 1887, t. 241, p. 33-89.
- NICCOLO (R.). — Sopra i cosidetti aciditi feniltioindantoinici. *Gazz. chim. ital.*, 1893, t. 28, p. 365-370.
- OSTWALD (W.). — Über die Affinitätsgrößen organischer Säuren und ihre Beziehungen zur Zusammensetzung und Konstitution derselben. *Zeits. physik. chem.*, 1889, t. 3, p. 170-197.
- PHILLIPS (M.). — The Action of Hydrobromic acid on certain Arsinic acids. *Chem. Soc.*, 1930, t. 133, p. 2400-2401.
- RASUWAJEW (G.). — Merichnoide Derivate der Phenarsazine Reihe (III Mitt.). Reduction von Derivaten des 9-10 Dihydrophenarsazins mit Amensäure. *Deuts. chem. Gesell.*, 1929, t. 62, p. 2675-2677.
- RASUWAJEW (G.). — Aufspaltung des heterocyclischen Ringes der Dihydrophenarsazine-Derivate unter Arsen Abscheidung. *Deuts. chem. Gesell.*, 1930, t. 64, p. 2860-2863.
- RASUWAJEW (G.). — Merichnoide Derivate des 9-10 Dihydrophenarsazine (1). *Deuts. chem. Gesell.*, 1929, t. 62, p. 610-616.
- RASUWAJEW (G.) und BENEDIKTOW (A.). — Reduktion von Derivaten des Dihydrophenarsazins. *Deuts. chem. Gesell.*, 1930, t. 63, p. 343-346.
- RASUWAJEW (G.) und MALINOWSKI (W.). — Oxydation heterocyclischer Arsenverbindungen durch Iod. *Deuts. chem. Gesell.*, 1931, t. 64, p. 120-130.
- SCHMIDT (H.). — Die Diazosynthese aromatischer Arsinsäuren und ihre theoretische Deutung im Zusammenhang mit ähnlichen Reaktionen Einarzenhaltiges Nebenprodukt. *Liebigs Ann.*, 1920, t. 421, p. 159-174.
- WINMILL (T.). — Asymmetric Quaternary Arsonium Compounds and their attempted Resolution. *Chem. Soc.*, 1912, t. 101, p. 718-725.
- WISLICIENUS (J.). — Über Mercaptoglycolsäure und Sulfidglycolsäure. *Zeits. f. Chem.*, 1865, t. 8, p. 621-625.
- WILIGEROD (C.). — Ueber die Einwirkung alkoholischer Kaliumhydroxydlösungen auf Paranitrochlorbenzol. *Deuts. chem. Gesell.*, 1882, t. 15, p. 1002.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.	1
PLAN	6
1° CHAPITRE I. — <i>Identification de quelques acides arylarsiniques de thioglycolanilide</i>	
Préparation de la thioglycolanilide	9
O. nitrophénylarsinite de thioglycolanilide.	12
M. nitrophénylarsinite de thioglycolanilide	14
P. nitrophénylarsinite de thioglycolanilide.	15
P. aminophénylarsinite de thioglycolanilide	15
P. chlorophénylarsinite de thioglycolanilide	16
Diphénylarsinite de thioglycolanilide	16
Etude de l'action du chlorure de diphénylstibine sur la thioglycolanilide	16
CHAPITRE II. — <i>Contribution à l'étude de quelques arylarsinites de thiophénol</i>	
Chloro 4-nitro-3 phénylarsinite de thiophénol	19
O. nitrophénylarsinite de thiophénol	20
M. » » 	21
P. » » 	21
P. chloro » » 	21
P. amino » » 	22
O. tolyl » » 	22
P. » » 	22
Diphénylarsinite de » 	23
CHAPITRE III. — <i>Etude des composés mercuriques résultant de l'action du sublimé sur les arylarsinites de thioglycolanilide et les arylarsinites de thiophénol étudiés précédemment.</i>	
	24

	Pages
CHAPITRE IV. — <i>Détermination de la position de l'arsenic dans les acides arylarsiniques par substitution d'halogène</i>	30
Action de l'acide bromhydrique fumant sur les acides arylarsiniques et quelques chlorures et oxydes d'arsines	31
Action des halogènes en milieu bicarbonaté sur les acides arylarsiniques	35
CHAPITRE V. — <i>Action de l'acide phosphoreux sur les acides arsiniques</i>	41
CONCLUSIONS	45
BIBLIOGRAPHIE	48

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES

